

フォトポリマーを利用した機能表面の創成と応用

工学院大学 工学部機械システム工学科 鈴木 健司

〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

TEL: 042-628-4905, FAX: 042-627-2360,

E-mail: ksuzuki@cc.kogakuin.ac.jp

講演概要

近年のマイクロ・ナノ技術の進展にともない、表面の微細構造によって様々な機能が発現していることが明らかになってきた。また、微細加工技術の進展により、表面改質やテクスチャリング等の技術が発達し、流体、材料、光学、医療など幅広い分野で表面機能の活用が不可欠なものとなりつつある。

一方、ヤモリの足やハスの葉など、身近な生物の表面にもマイクロメートルからナノメートルの階層的な微細構造が観察され、これらが付着や撥水、自己洗浄効果など生体にとって重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。また、このような生物の機能を模倣し、工業製品などに応用する **Biomimetics** (生物模倣) の考え方も注目を集めており、とくに近年はマイクロ・ナノ加工技術を利用して、表面の微細構造を模倣した新規の機能性材料の開発が盛んに行われるようになった。

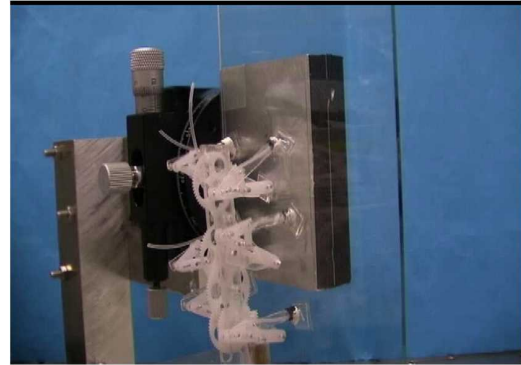
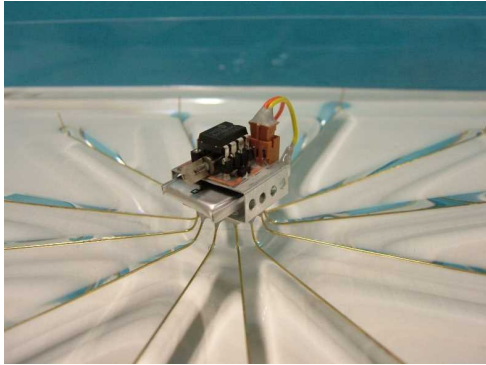
本講演では、まず、生物の表面の微細構造により発現する濡れ性などの機能と、これらの機能を模倣した表面やデバイスについて紹介する。例えば昆虫の複眼は、その凹凸構造によって超撥水による曇り防止機能と光の反射を抑える機能を併せ持ち、無反射フィルムなどに応用されている。また、モルフォ蝶の翅は、表面の鱗粉の微細構造によって美しい色が見える「構造色」がよく知られているが、表面に付着した水滴を外側方向にのみに流しやすくする「濡れの異方性」の機能も持っている。MEMS 技術により生物の表面を模倣した凹凸構造を製作し、撥水剤を塗布することにより、超撥水や濡れの異方性などの機能を再現することができる。さらに、表面の濡れ性を電圧によりアクティブに制御する EWOD (electrowetting on dielectric) 技術を用いると、水滴を自由自在に操作することが可能になり、液滴ベースの流体デバイスなど種々の応用が可能になる。

次に、昆虫の表面機能を模倣したマイクロロボットについて紹介する。昆虫の種数は 100 万種以上といわれ、動物全体の種数の約 7 割を占める。また、昆虫は無脊椎動物の進化の頂点に位置し、サイズが小さく構造がシンプルで、多くの種を生み出すことによって地球上のあらゆる環境に適応してきた。さらに昆虫は、表面の微細構造によって発現する機能を巧みに利用して、壁面や天井面での歩行、表面張力による水面移動、羽ばたき飛翔など、マイクロスケールならではの行動を行っている。これらの行動を小型ロボットで再現することにより、昆虫の機能の工学的な解明につながるだけでなく、人の入れない場所でのモニタリング、情報収集などへの応用が期待される。本講演では、液体を利用した付着機能を持つ壁面歩行ロボット、撥水性の脚によって、おもに水面の表面張力により支持力と推進力を得るアメンボ型水面移動ロボットについて紹介する。

なお、小型ロボットにおける最大の課題は、小型で高密度なエネルギー源がないことと、表面機能の維持が困難なことであり、この点が人工物での再現が難しい生物の最も優れた機能であるといえる。

第232回フォトポリマー懇話会例会
2019年6月6日(木) 13:00~13:50

フォトポリマーを利用した 機能表面の創成と応用



工学院大学 工学部機械システム工学科
鈴木 健司

工学院大学 マイクロバイオシステム研究センター

ハイテクリサーチセンター整備事業

私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

クリーンルーム(クラス1000)



MBSC
Micro and Bio Systems Research Center
マイクロ&バイオシステム研究センター

マイクロ・バイオ関連 研究プロジェクトの変遷

SMBC

- 2003-2007 ハイテクリサーチセンター整備事業
- Smart Machine and Bio Systems Research Center
- マイクロ先進スマート機械・マイクロバイオシステム実現へ向けてのテクノロジー開発

BERC

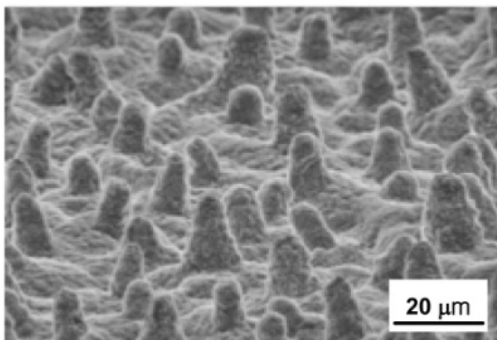
- 2008-2012 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業
- Biomedical Engineering Research Center
- マイクロ技術に基づく生体医工学研究拠点の形成

FMS

- 2013-2017 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業
- Functional Microstructured Surfaces Research Center
- 微細加工による新機能表面・構造の創成と応用

FMS 機能表面研究センター
Functional Microstructured Surfaces Research Center

2013-2017 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業
機械系・化学系の教員11名



表面の微細な凹凸構造
の製作

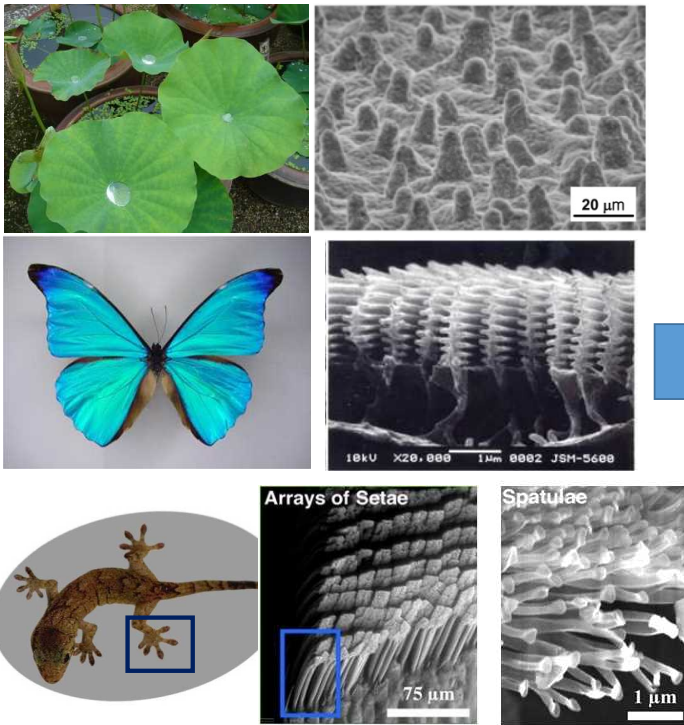


表面の機能の創成

- ・超撥水 汚れない表面
- ・空気抵抗低減
- ・摩擦低減 付着制御

表面の微細構造により発現する機能

マイクロ・ナノ構造



表面機能

- 濡れ性(親水、撥水)
- 付着性
- トライボロジー特性
- 光学特性
 - 無反射, 構造色
- 流体抵抗, 流れ制御
- 伝熱特性
- 抗菌作用

Biomimetics (生物模倣)

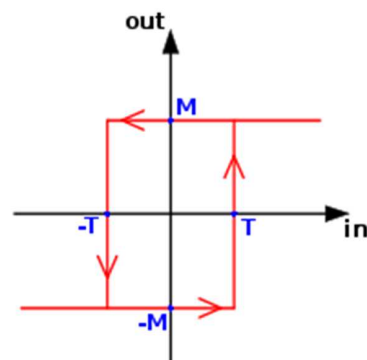


Otto Schmitt
(1913-1998)

1950年代 神経生理学者のオットー・シュミットが提唱

イカの神経系 →

シュミット・トリガ



野生ゴボウの実から面ファスナへ

1948年 ジョルジュ・ド・メストラル氏(スイス)が発明



野生ゴボウの実

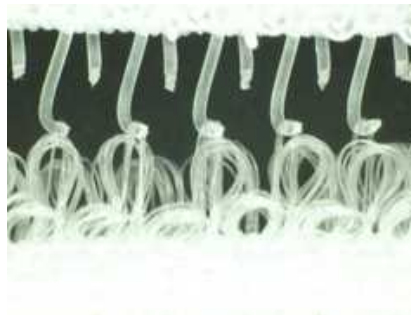


面ファスナ
ベルクロ®
(スイス Velcro
S.A社 1952)
マジックテープ®
(クラレ 1960)



オナモミの実

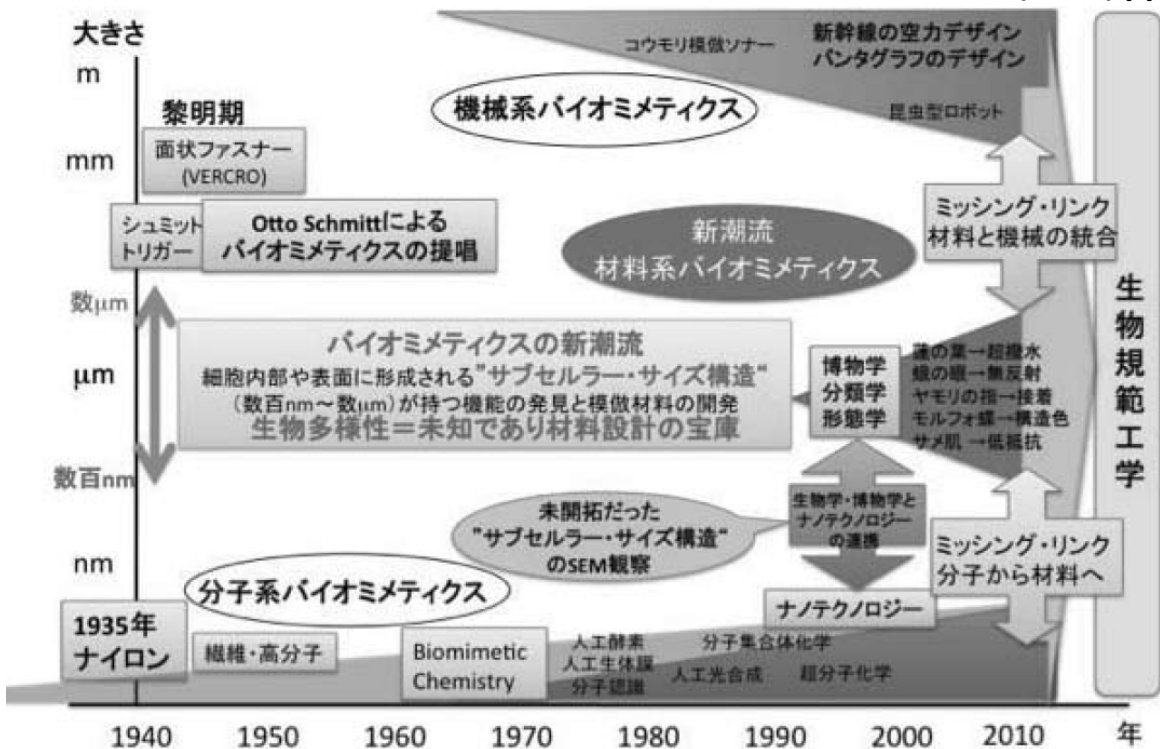
フック&ループ構造



バイオミメティクスの新潮流

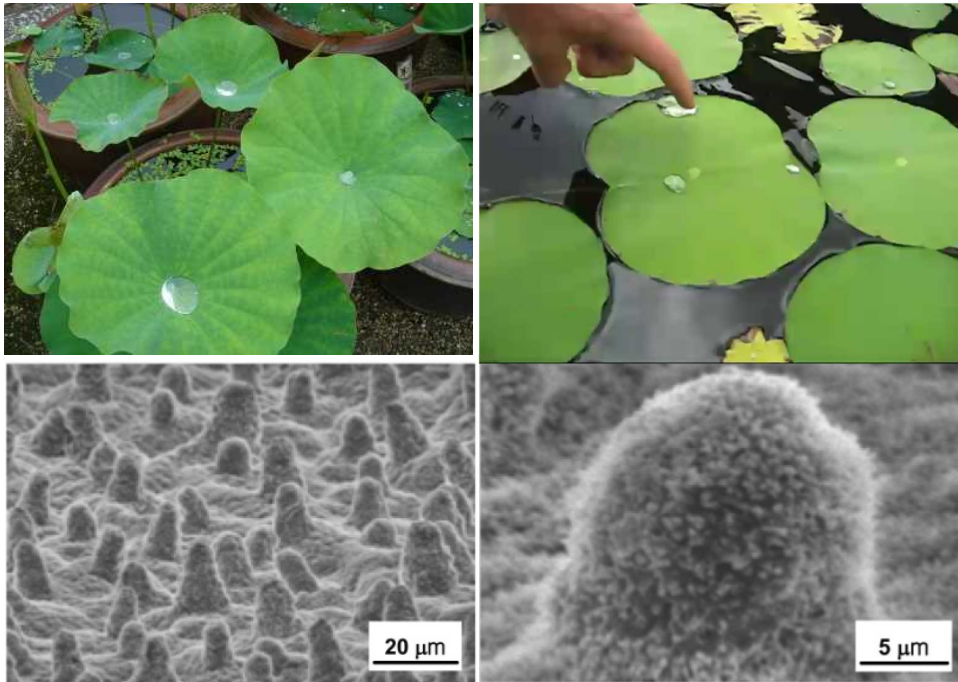
(千歳科学技術大学 下村政嗣教授)

表面技術 Vol. 64, No. 1 (2013) pp.2-8



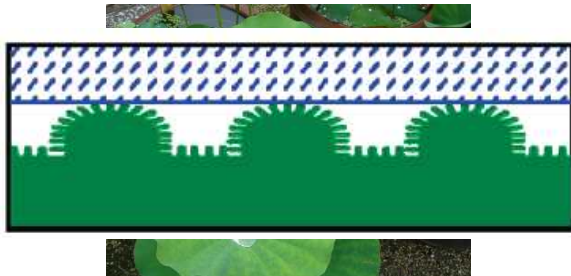
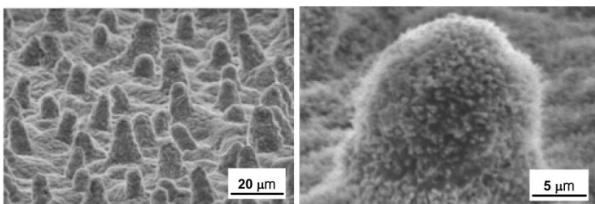
撥水性(疎水性) Lotus effect

撥水性材料+表面の凹凸(マイクロ・ナノ階層構造)
水滴が転がり落ちやすい, self-cleaning 効果



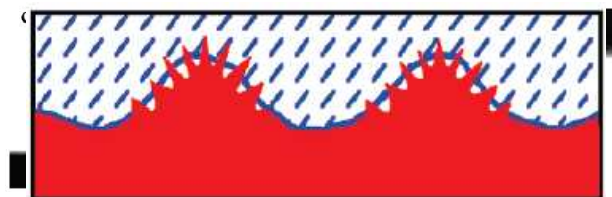
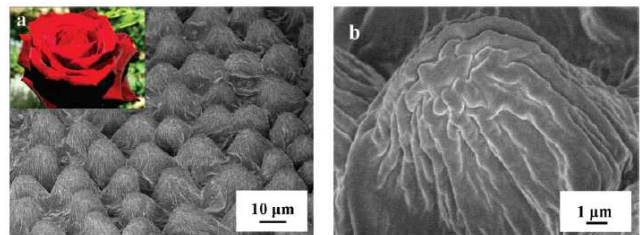
撥水性と転落性

蓮の葉 (Lotus effect)



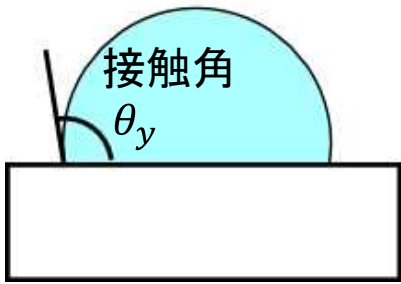
接触角が大きい(超撥水)
水滴が転落しやすい
Self-cleaning 効果あり

バラの花びら (Petal effect)

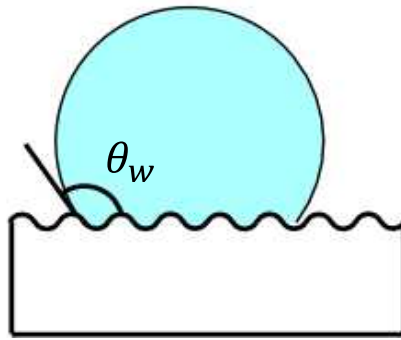


接触角が大きい(超撥水)
付着性が強い (転落しにくい)

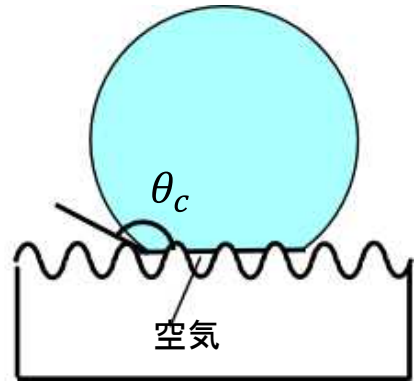
撥水性と転落性



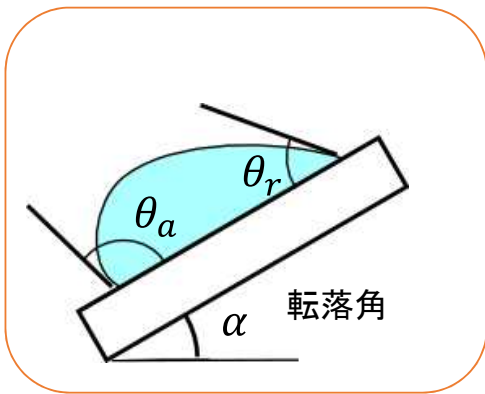
Young



Wenzel



Cassie & Baxter



撥水性 大
(接触角 大)

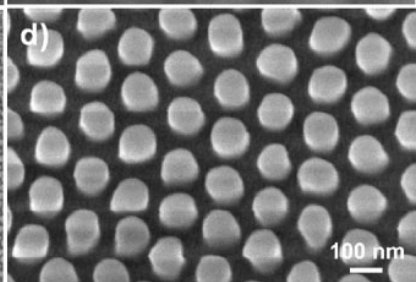
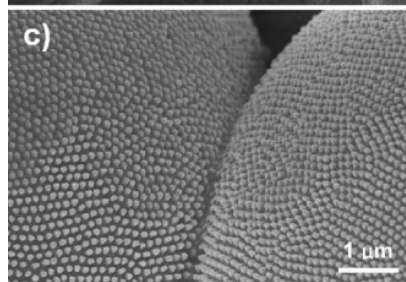
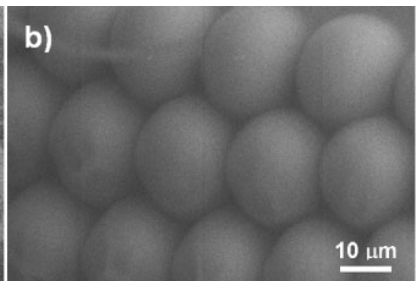
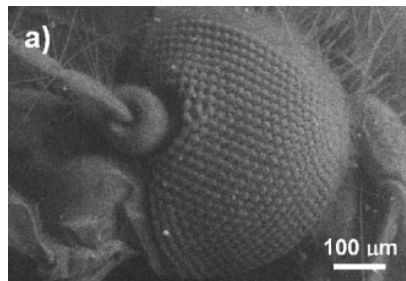
転落しにくい
付着しやすい
($\theta_a - \theta_r$ 大)

撥水性 大
(接触角 大)

転落しやすい
付着しにくい
($\theta_a - \theta_r$ 小)

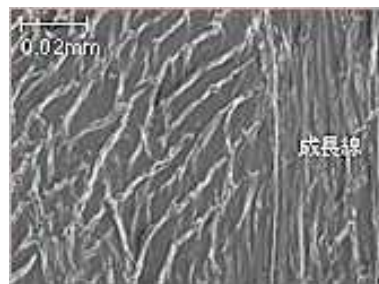
昆虫の複眼 (Moth eye 構造)

- ・超撥水による曇り止め, 防汚効果
- ・無反射効果 → 反射防止フィルムに応用

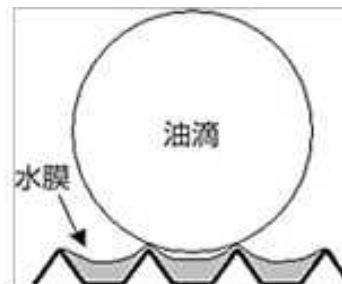


カタツムリの殻

超親水による汚れない表面 → 外壁材への応用
(一様な水膜) 曇り止めへの応用



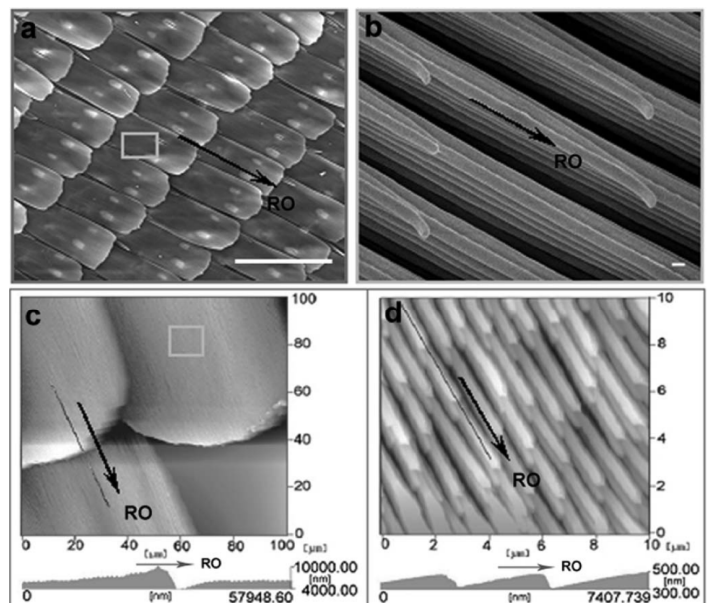
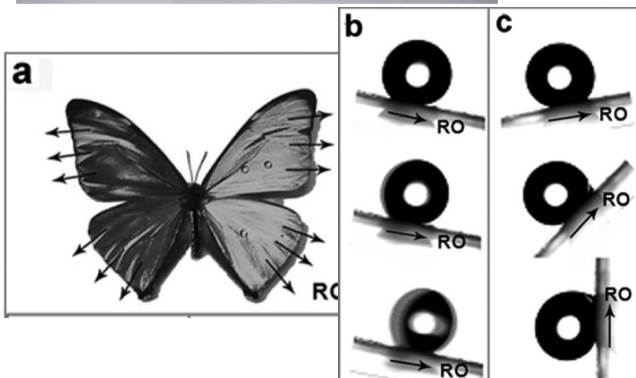
カタツムリの殻を電子顕微鏡で見ると、規則正しい溝がつけられていることがわかります。



カタツムリの殻の汚れ防止機構。殻表面の細かい溝によって水膜ができ、油を寄せつけない。

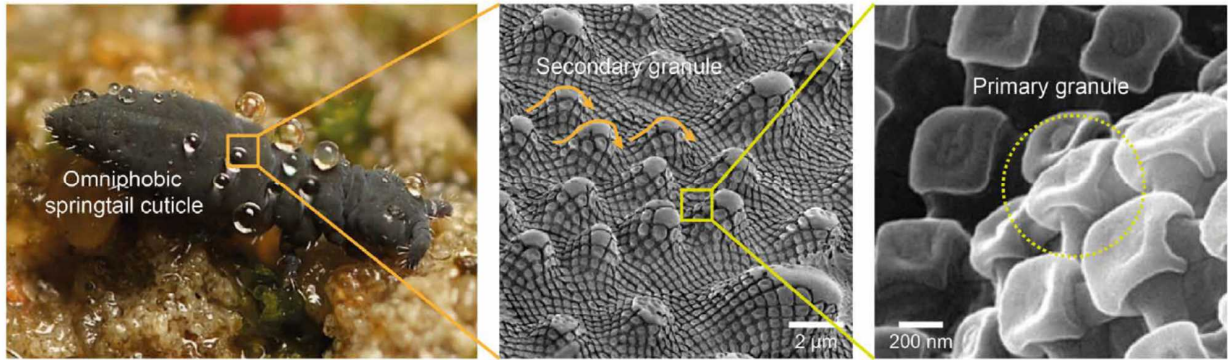
蝶の翅の構造色と濡れの異方性

- 鱗粉の微細構造によって色が見える
- 外側には水滴が転がりやすく内側には転がりにくい



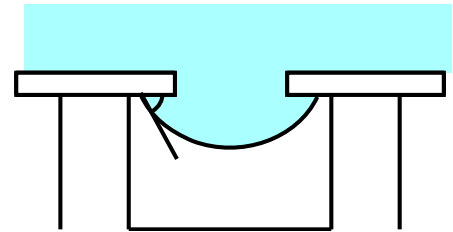
Y. Zheng, et al., *Soft Matter*, 2007,3, pp.178-182

Omniphobic surface



Yun *et al.*, *science advances*,
2018;4:eaat4978

- トビムシ (springtail) の表面は **キノコ形構造** を持ち、高い撥水・撥油性を示す (**omniphobic**)
- 接触角が 90° 以下の液体でも、空気が入り込みやすい (Cassie&Baxterの状態)



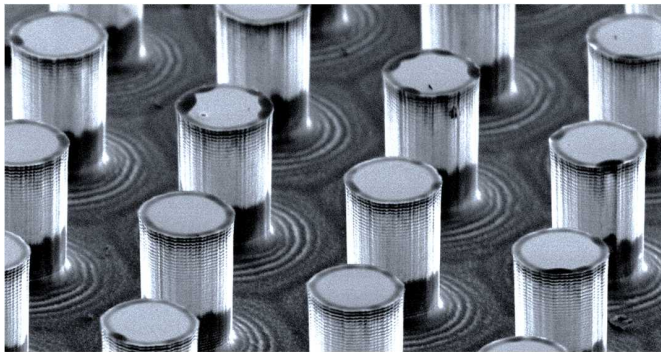
砂漠で空気中の水を集める昆虫 キリアツメゴミムシダマシ



翅の表面は撥水部と親水部が混在

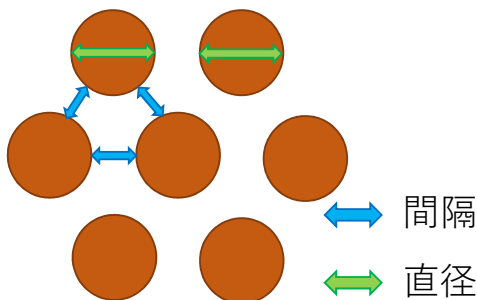
- ① 親水部に空気中の水分が集まる
- ② 水滴が大きくなると重力により撥水部を落下
- ③ 口の中に入る

撥水性表面の製作



円柱パターン

シリコン深掘リエッチング
+ 撥水剤塗布
(株)フロロテクノロジー FS-1010



直径 = 間隔

$$d = c = 40\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$$

$$\text{高さ } h = 19, 29, 55 \mu\text{m}$$

接触角, 転落角を測定

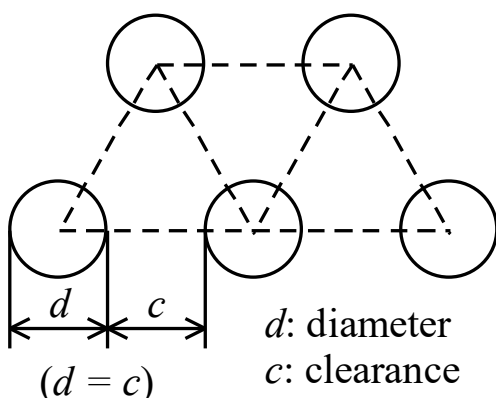
理論式

- Wenzel の式 (界面の表面積: r 倍)

$$\cos \theta_W = r \cos \theta$$

- Cassie & Baxter の式 (固液界面の割合: f)

$$\cos \theta_C = f \cos \theta + f - 1$$

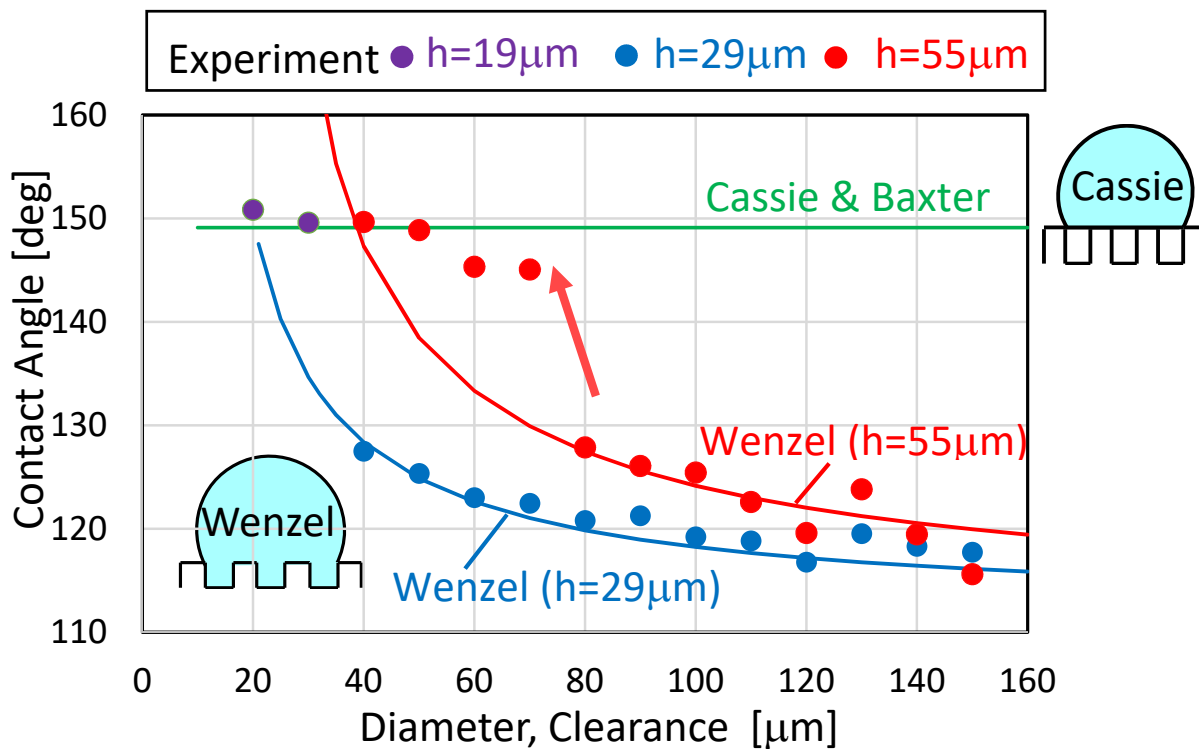


円柱構造の場合 高さ: h

$$r = 1 + \frac{\pi h}{2\sqrt{3}d}, \quad f = \frac{\pi}{8\sqrt{3}}$$

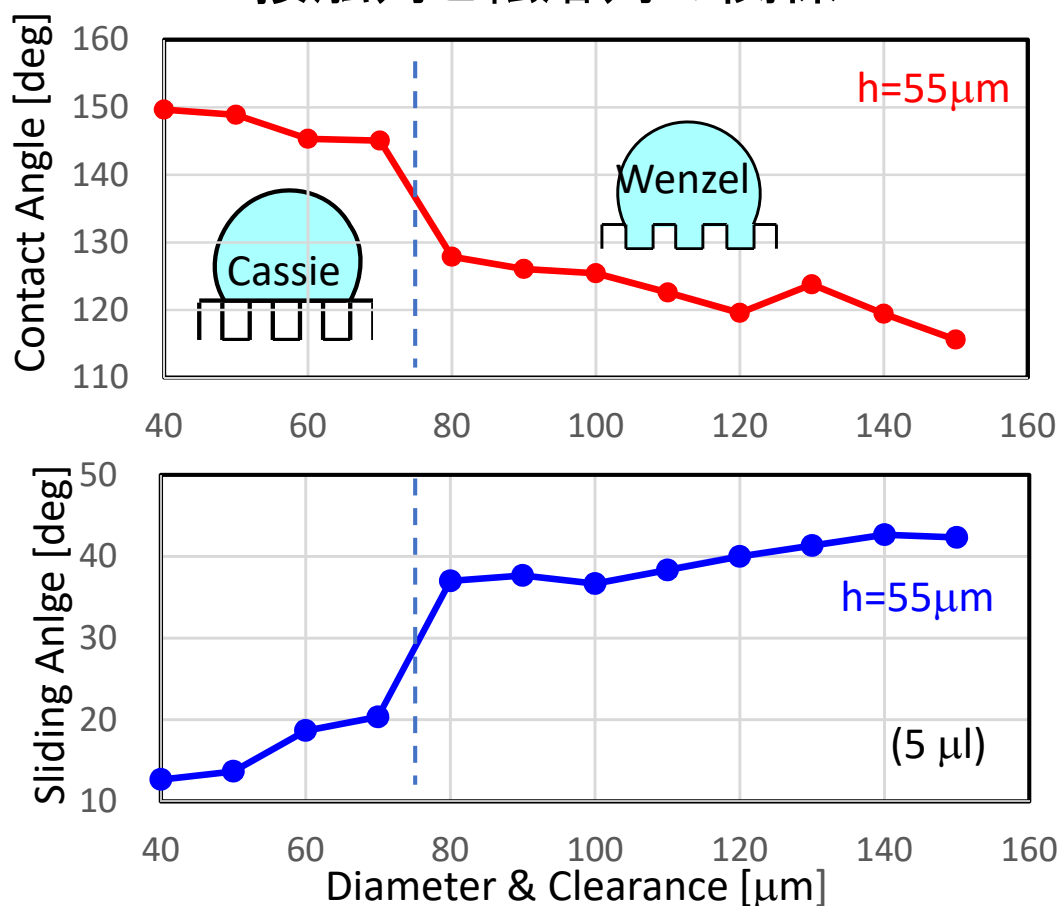
$\theta = 112^\circ$ として計算

接触角の変化



アスペクト比が高くなると Cassie&Baxter の状態に遷移する

接触角と転落角の関係



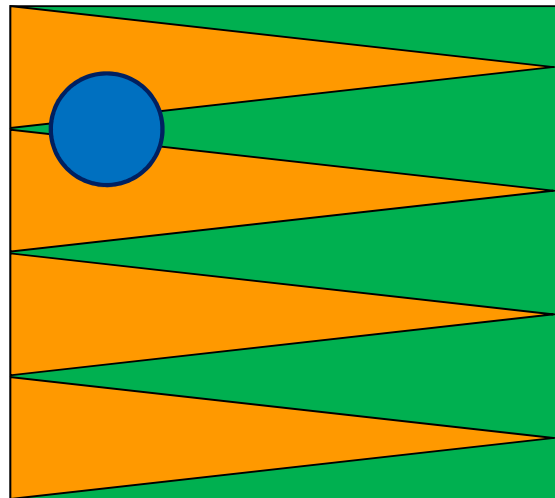
濡れ性勾配による水滴移動

撥水性
高

撥水性
低

微細凹凸加工
+
撥水剤

撥水剤
のみ

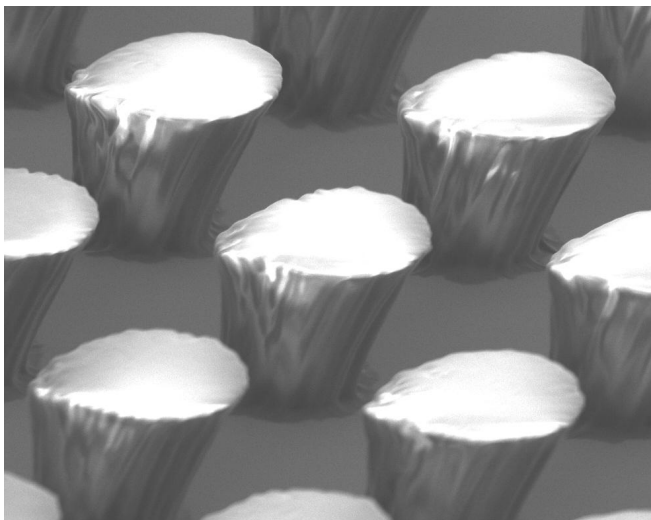


最大接触角
150.8°

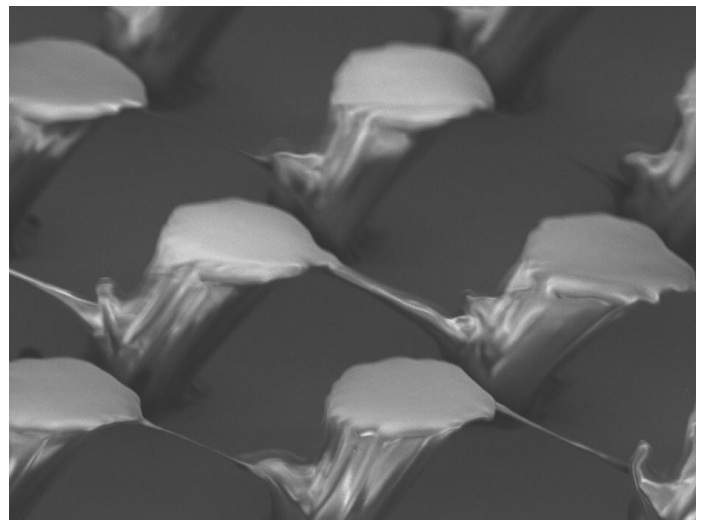
差 **32.7°**

最大接触角
118.1°

傾斜ピラー構造 斜め方向に Deep RIE



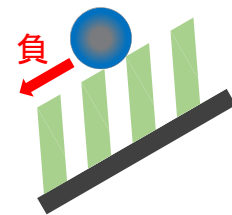
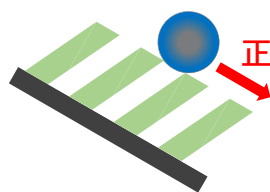
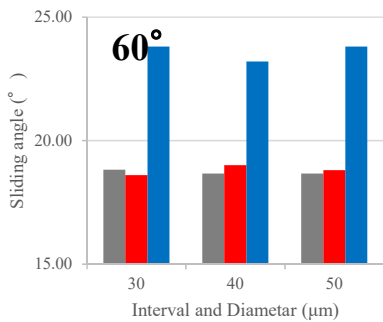
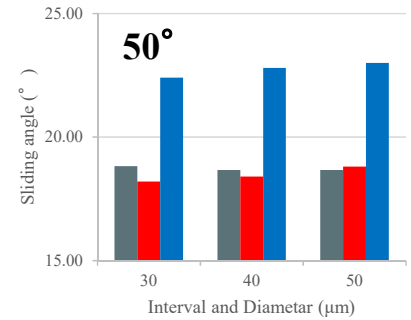
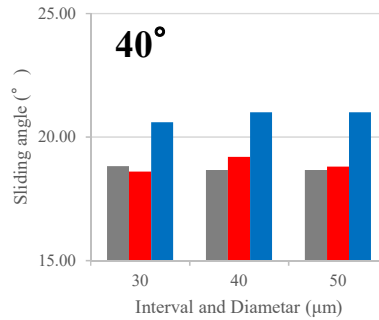
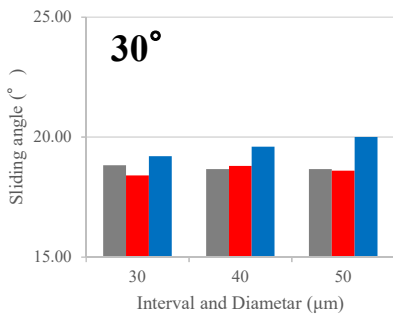
傾斜角 30°



傾斜角 50°

直径 = 間隔 = 30 ~ 50 μm

傾斜付き表面 転落角

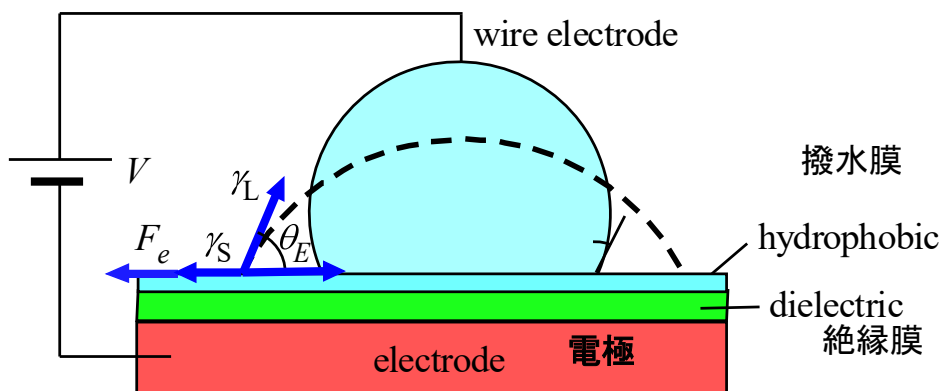
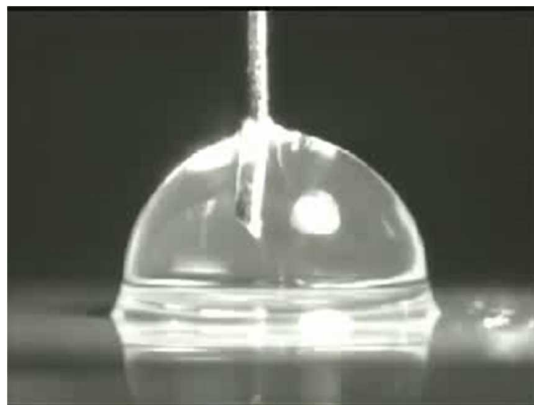


- 異方性無
- 異方性有 正
- 異方性有 負

純水5μlを滴下

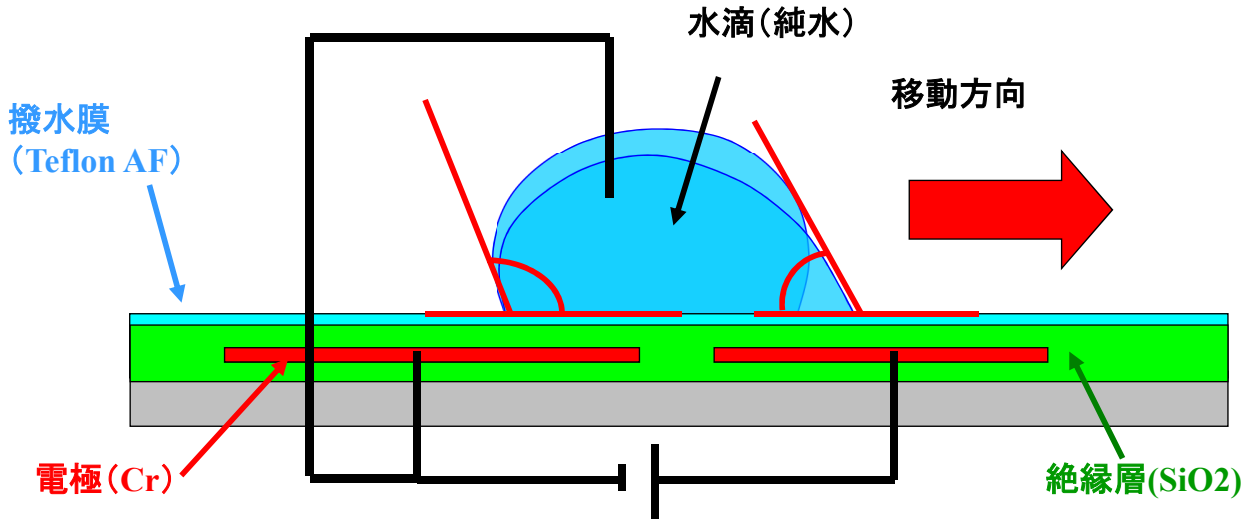
濡れ性のアクティブ制御

Electrowetting on Dielectric (EWOD)



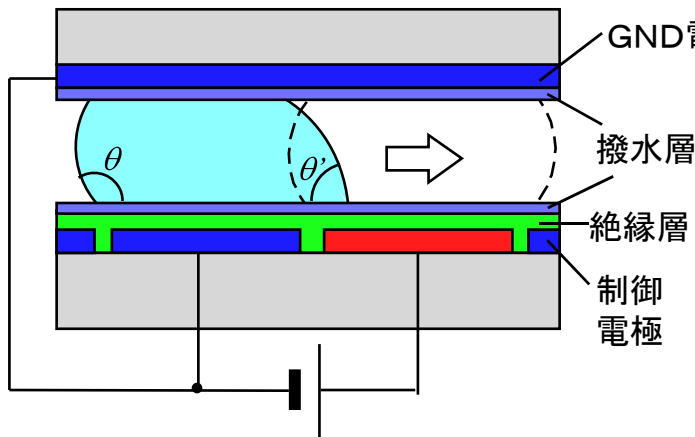
EWODによる液滴輸送

- Digital microfluidics (液滴ベースの流体デバイス)
- 駆動力は静電力
- 流路・ポンプ・バルブ等の機械要素は不要



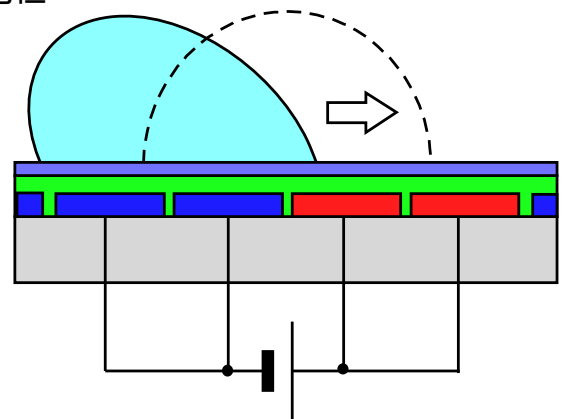
EWOD device の構造

下部基板 + 上部基板 (GND)



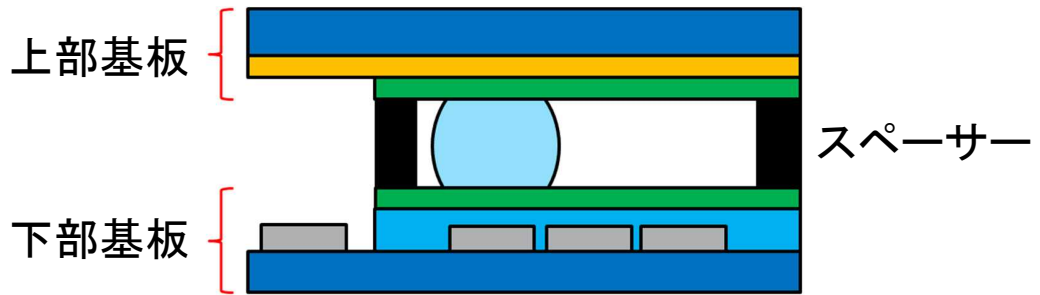
液滴はほぼGNDレベル
+の電極の上まで移動

下部基板のみ



液滴の電位は不定
+と-の電極の中央に移動

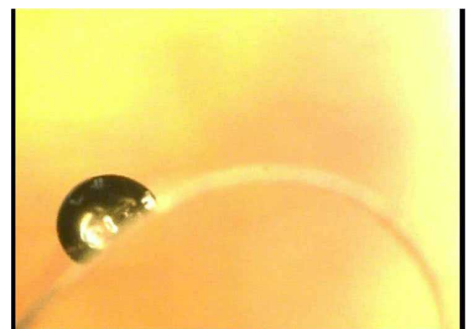
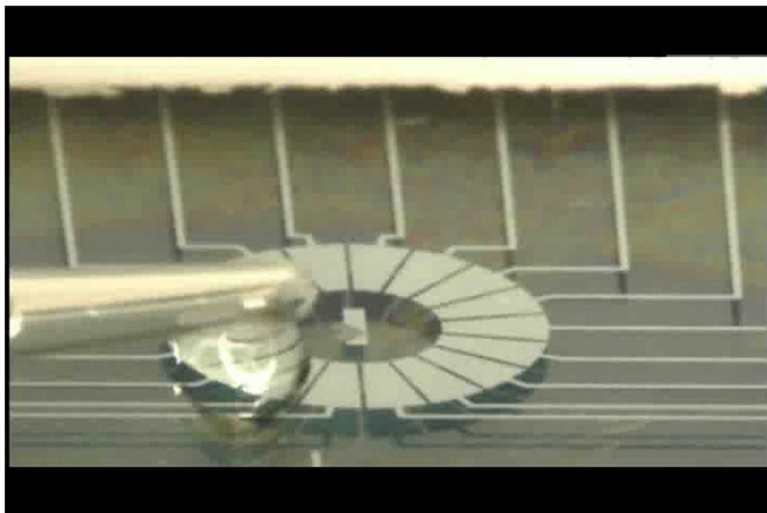
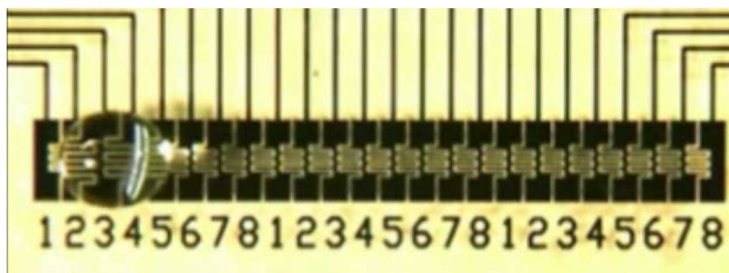
デバイスの構造



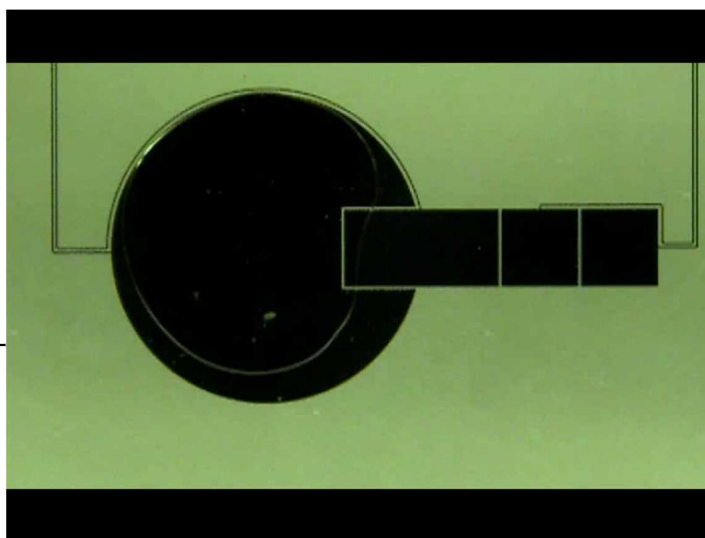
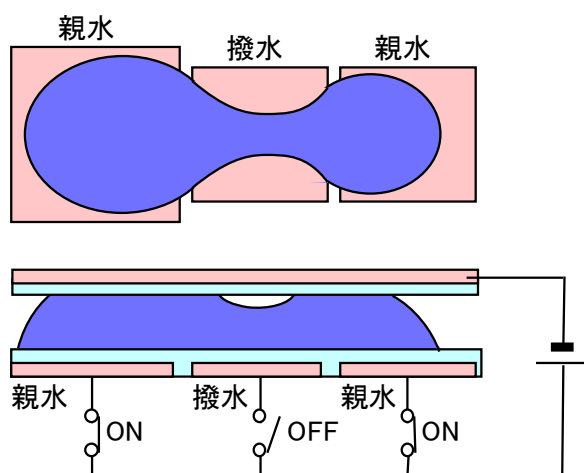
- 基板(ガラス)
- スペーサー(CFRP)
- グラウンド電極(ITO)
- 絶縁層(パリレン)
- 撥水層(TeflonAF)
- 制御電極(Cr)・配線

| | 上部基板 | | 下部基板 | | | スペーサー |
|---------------------|------|----------|----------|-------|-----|----------|
| | 電極 | 撥水層 | 撥水層 | 絶縁層 | 電極 | |
| 材料 | ITO | TeflonAF | TeflonAF | パリレンC | Cr | CFRP+撥水膜 |
| 膜厚[μm] | 1 | 0.1 | 0.1 | 1 | 0.5 | 300 |

EWODによる水滴の移動



液滴の分離, 生成

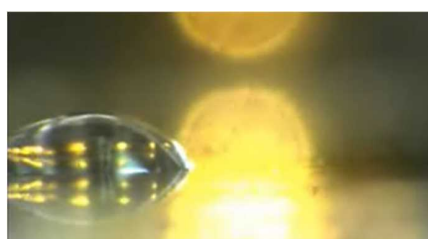


- 液滴の分離
- Reservoir から一定量の液滴を自動生成

種々の液滴の輸送



純水



エタノール



シリコーンオイル
[real time]

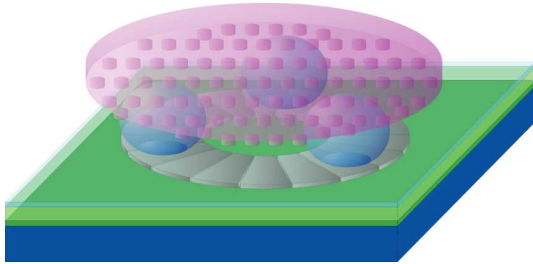
| | 純水 | エタノール | シリコーンオイル |
|-------------|-----|-------|----------|
| 初期接触角 [deg] | 120 | 40 | 20 |
| 最大周波数 [Hz] | 240 | 140 | × |
| 最低電圧 [V] | 65 | 60 | × |

液量:1 μ l 最大周波数:100V時 最低電圧:10Hz時

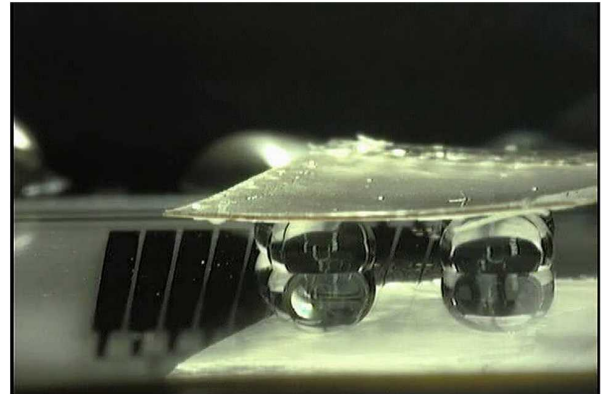
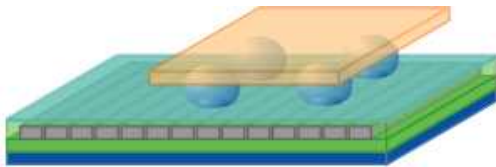
液滴を駆動力とするアクチュエータ

[Real time]

マイクロモータ

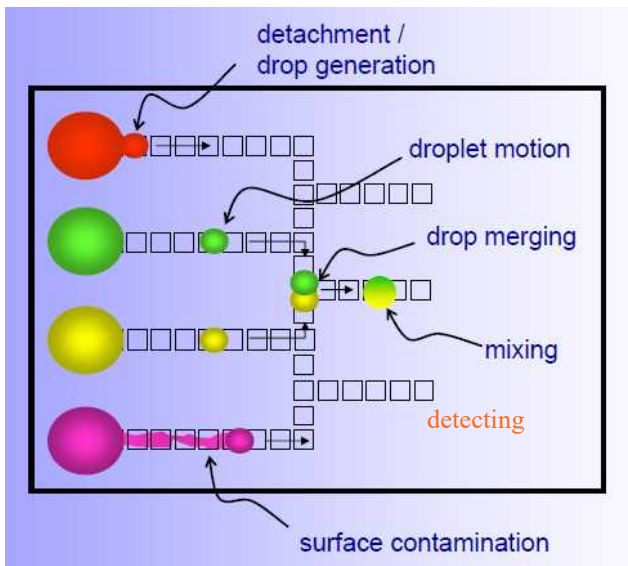


搬送システム

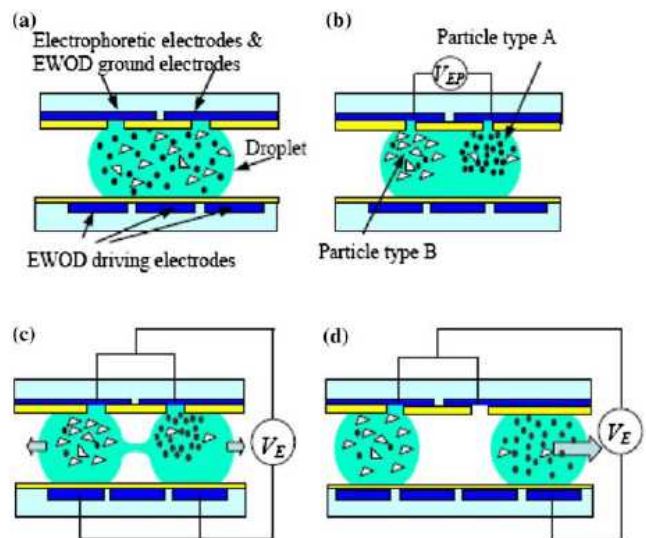


化学・バイオ, 医療

- DNA増幅, DNA解析
- バイオマーカー検出
- 創薬スクリーニング

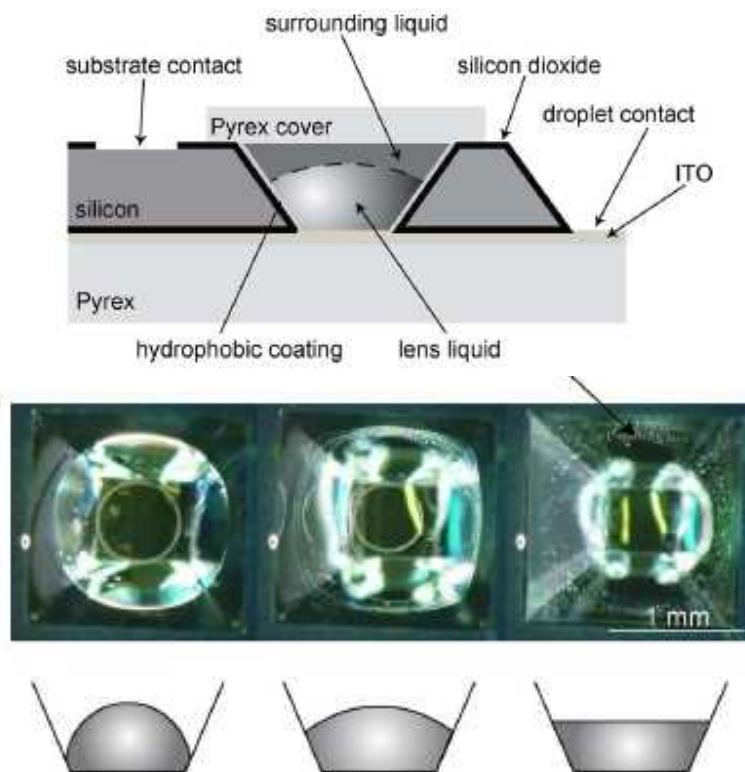


分析チップのイメージ



電気泳動と組み合わせた粒子の分離

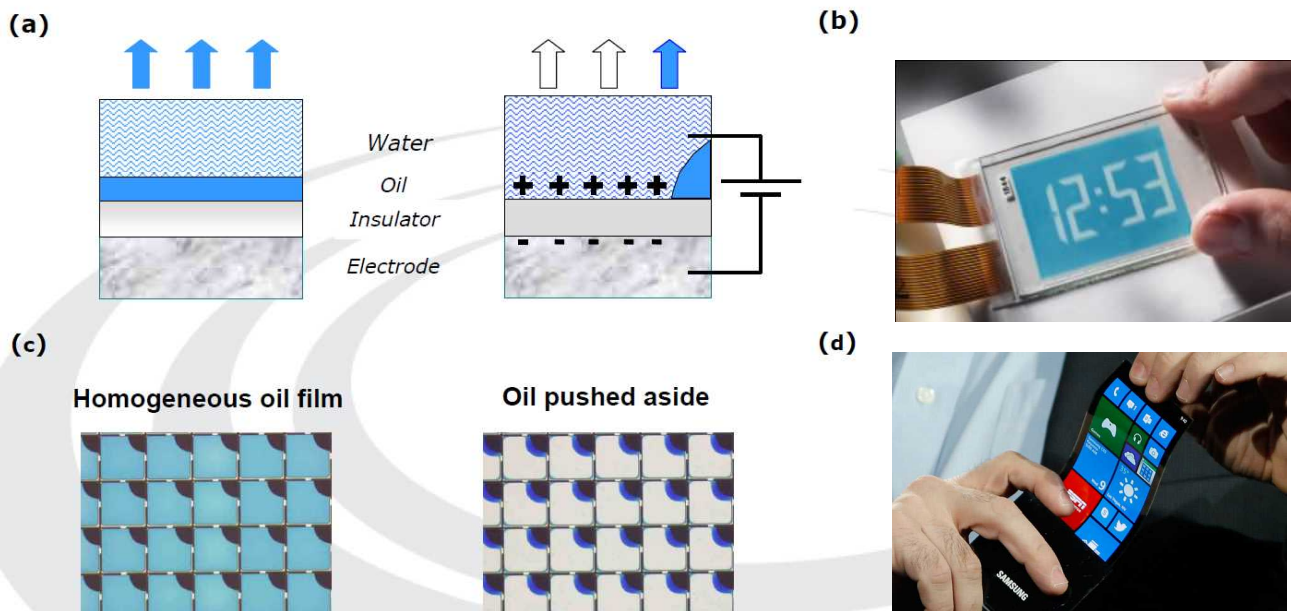
可変焦点液体レンズ



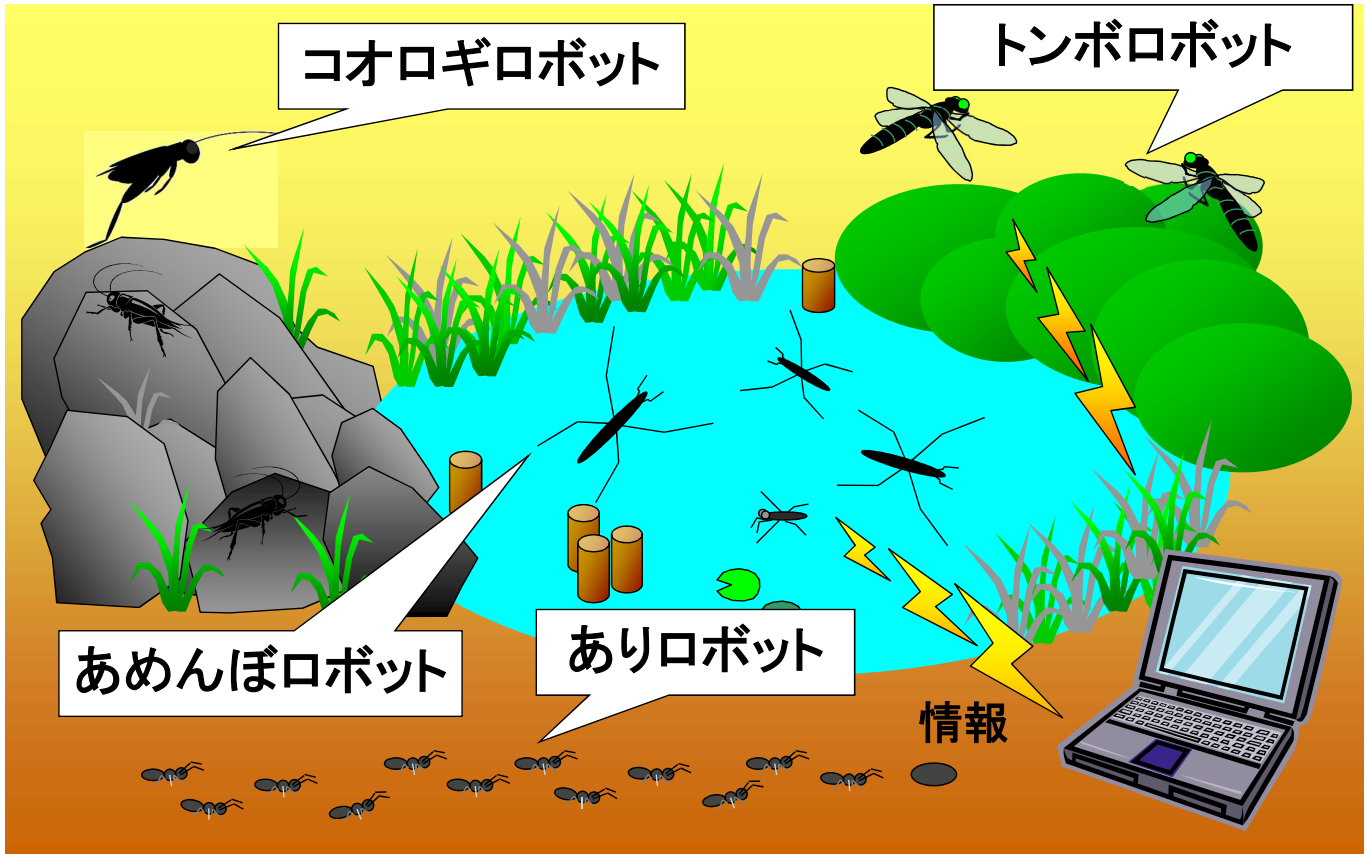
ディスプレイ、電子ペーパーへの応用



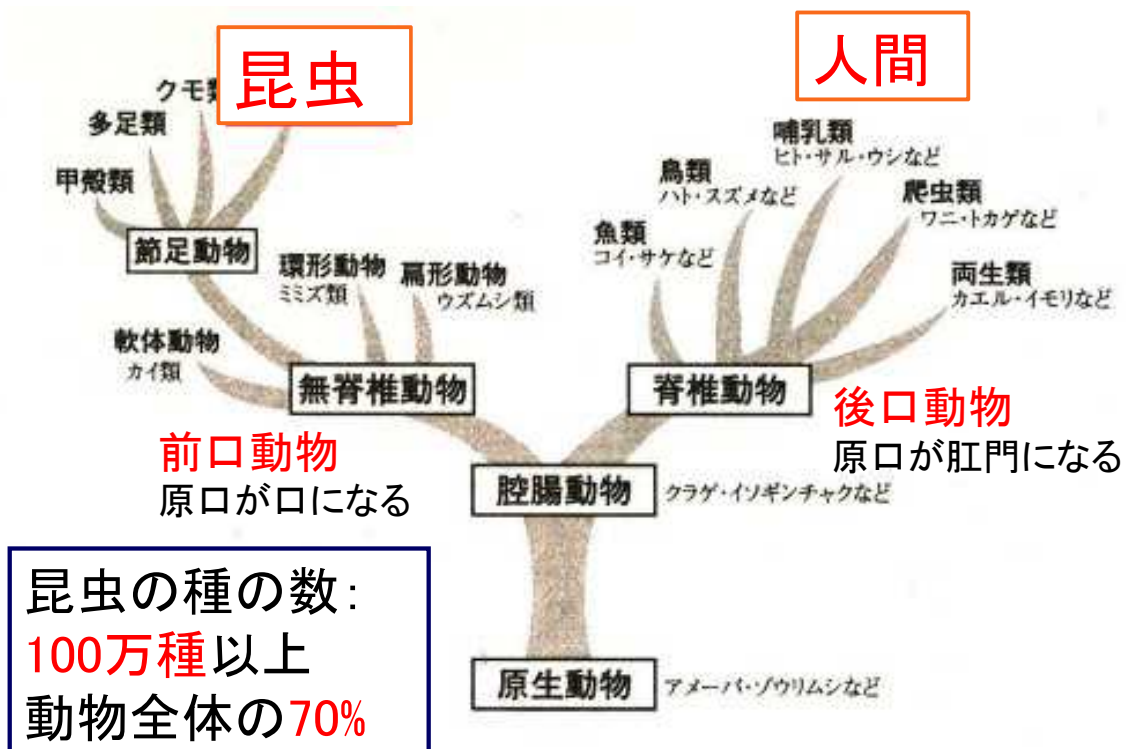
(Samsungが買収)



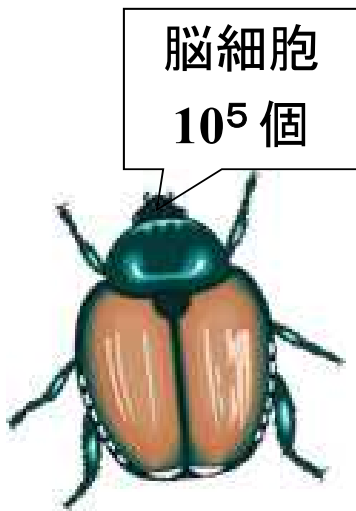
昆虫ロボットの研究



動物の系統樹

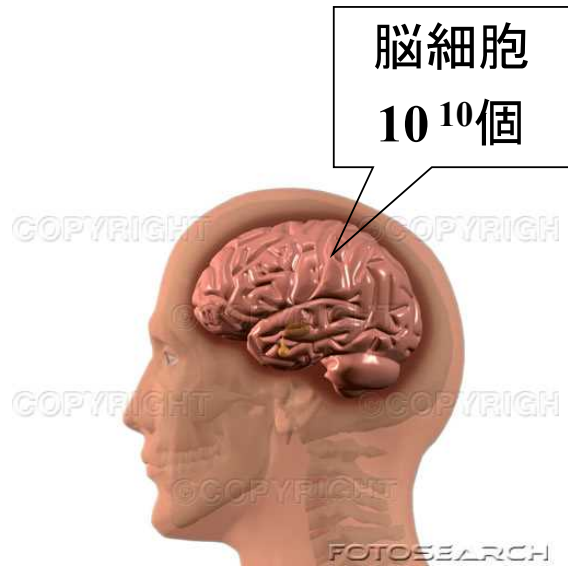


昆虫の脳と人間の脳



微小脳 (1mm^3 以下)

- ・「反射」による行動
- ・あらかじめプログラムされた行動

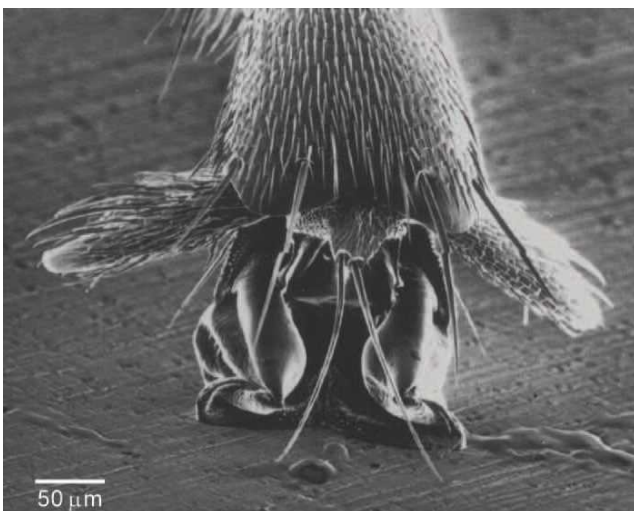


巨大脳

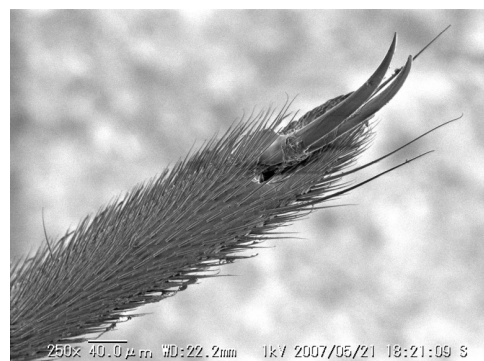
- ・多くの情報を集中処理

小さいからこそできる機能を
昆虫に学び、ロボットで再現

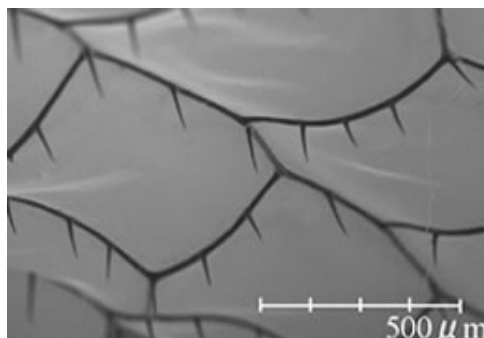
表面の微細構造と機能



壁面歩行



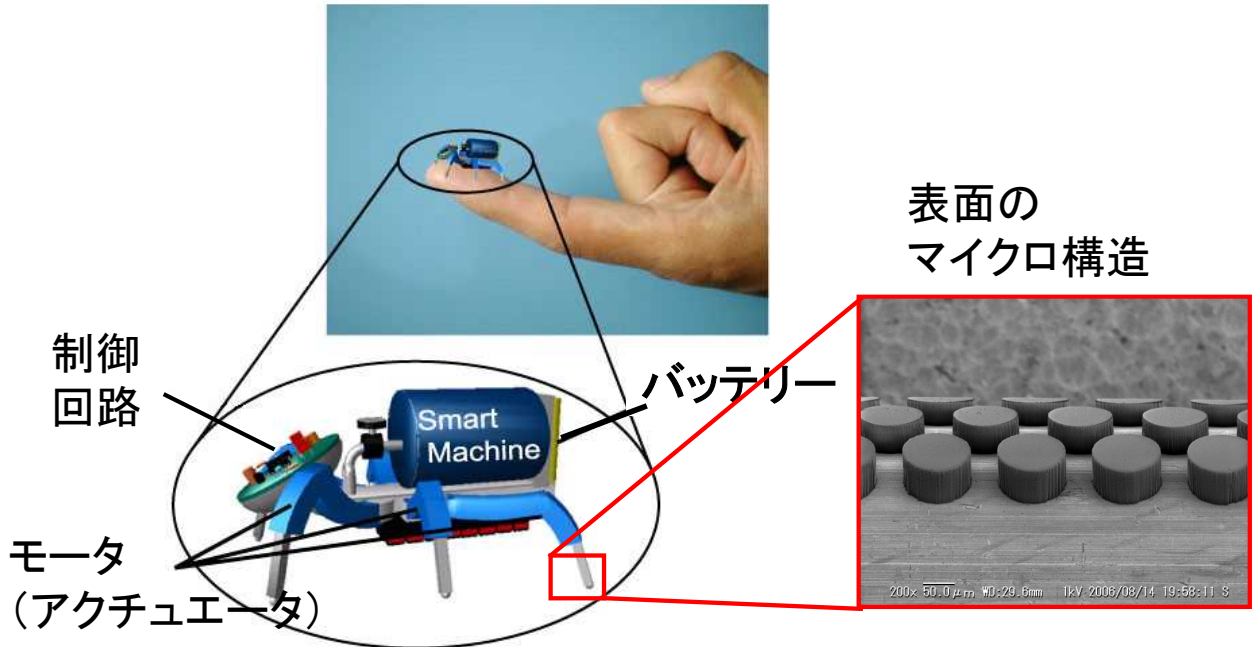
水面移動



はばたき飛翔

表面にマイクロ構造を持つ昆虫型ロボット

- ・ エネルギー源の小型化が困難
→ 指先～手の平サイズの自立型 (untethered) ロボット
- ・ 表面にマイクロ構造を製作し、表面機能を利用



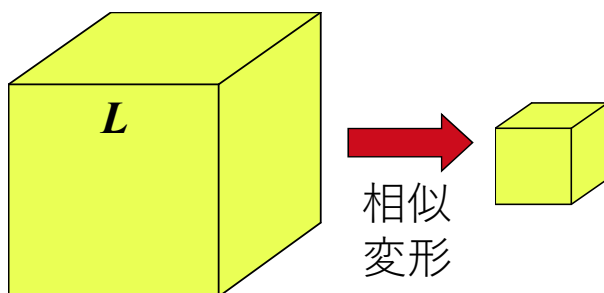
スケール効果

構造を小さくしたとき、各種物理量が寸法 L の何乗で変化するか？

表面に働く力

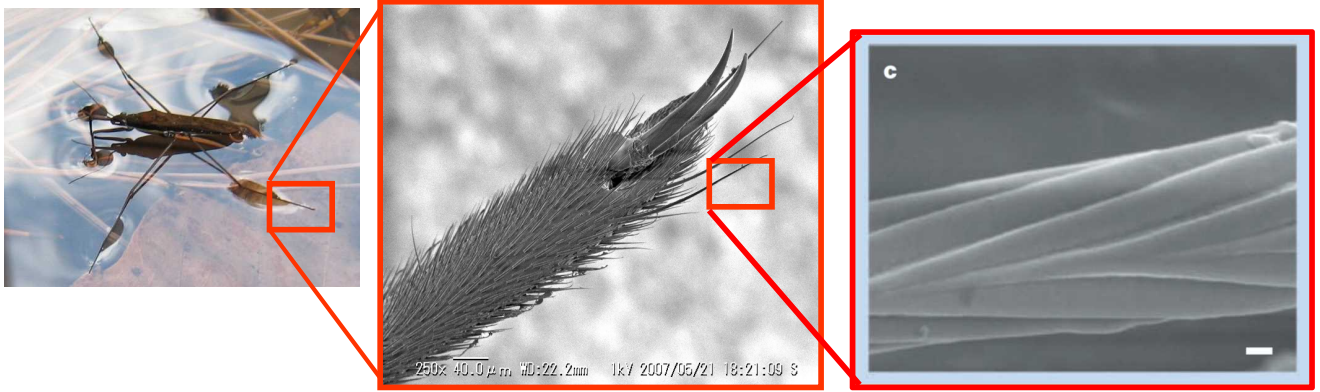
→ L の指数が小さい

→ 微小スケールで有利に働く



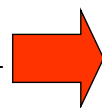
| | |
|---------------|-------------------|
| 体積・重力 | $\propto L^3$ |
| 慣性力 | $\propto L^3 a$ |
| 表面積 | $\propto L^2$ |
| 弾性力 | $\propto L^2$ |
| 粘性力 | $\propto L^1 \nu$ |
| 表面張力 | $\propto L^1$ |
| 静電力 (電圧一定) | $\propto L^0$ |

アメンボの脚の仕組み

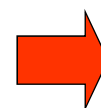


マイクロ・ナノ階層構造

- ・細かい毛が密生
- ・毛の間に油を分泌



撥水性
強化



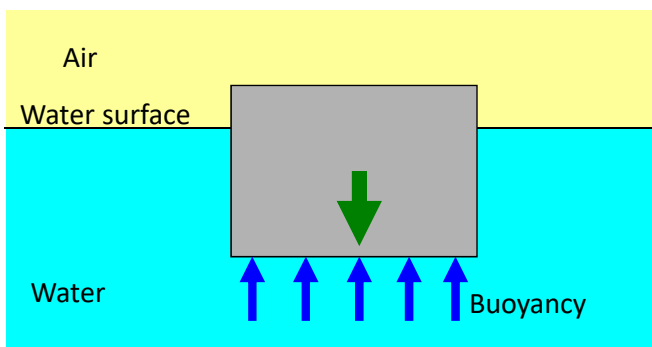
水面に浮遊

水の接触角 $167.6 \pm 4.4^\circ$

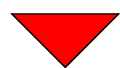
X. Gao and L. Jiang, *Nature*, Vol.432, 2004, p.36

どうして浮かぶのか？

船

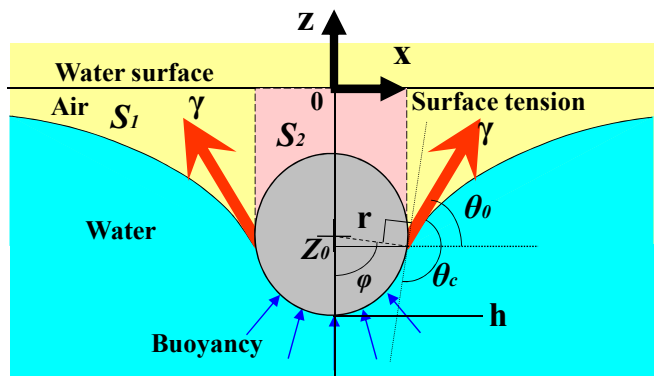


浮力



大きい物に有利

アメンボの足



水の表面張力

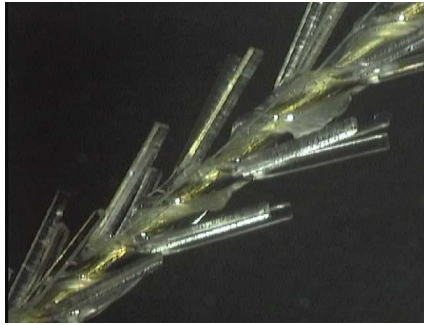


小さい物に有利

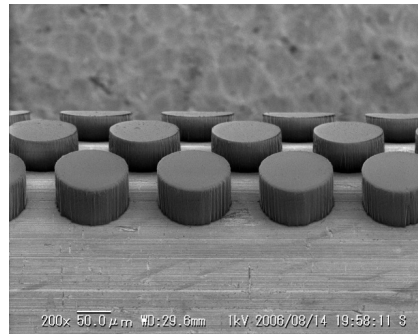
どちらも、**押しのけられた水の重量 = 支持力**
(アルキメデスの原理)

マイクロ技術を用いた支持脚

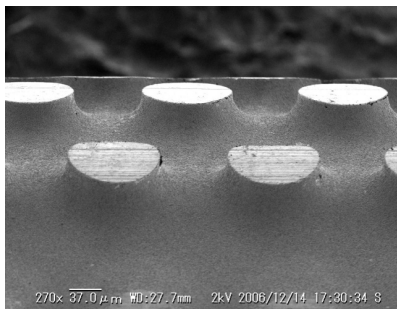
PDMS楕型フィルム



SU-8



真鍮エッチング

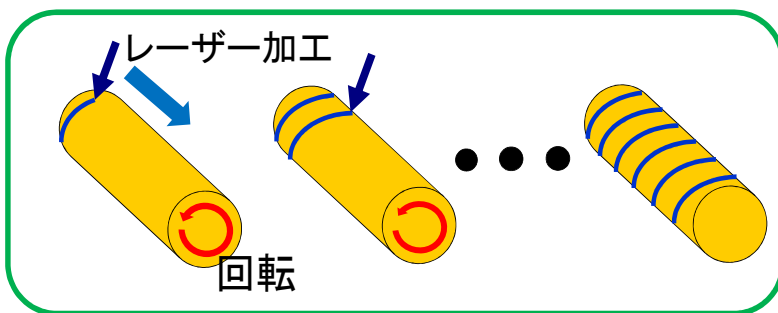


レーザー加工



撥水脚の製作

直径1mmの真鍮線をフェムト秒レーザーで加工

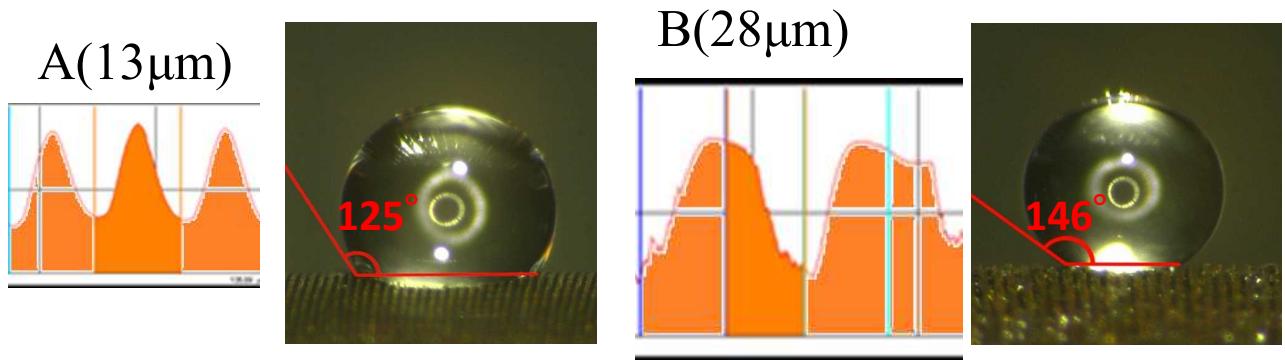


撥水剤FS-1010
を塗布

加工条件

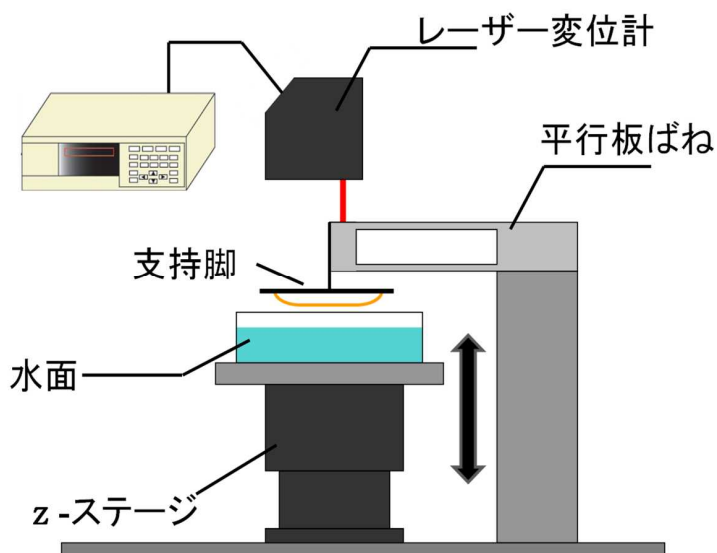
| | レーザー出力 [W] | 切削速度 [mm/s] | 回転速度 [mm/s] |
|---------------|---------------|----------------|----------------|
| A(13 μ m) | 0.1 | 0.0023 | 0.286 |
| B(28 μ m) | 0.5 | 0.0023 | 0.242 |

加工結果



| | 溝の深さ[μm] | 溝の幅[μm] | 接触角[deg] |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------|
| A(13 μm) + FS-1010 | 12.75 | 25.09 | 125 |
| B(28 μm) + FS-1010 | 28.19 | 30.85 | 146 |
| FS-1010 | | | 120 |
| 真鍮線 | | | 80~90 |

支持力・引き離し力の測定



試験脚

- A(13 μm),
- B(28 μm)
- FS-1010
(フッ素コーティング剤)
- 真鍮線

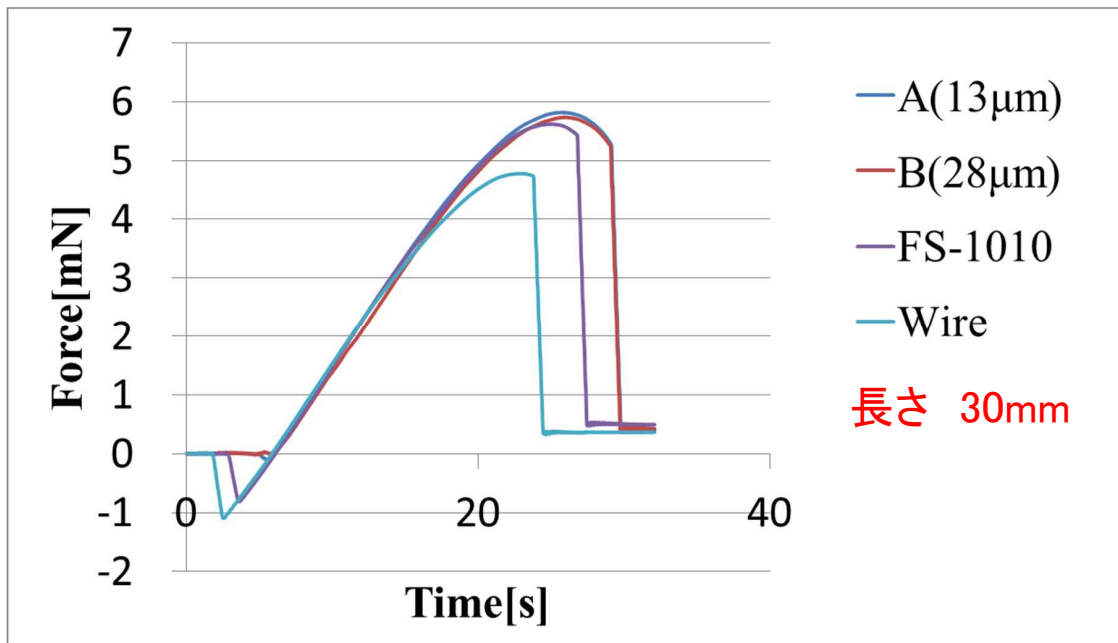
支持力の測定

脚を水面に押しつけ、水面を割るまでの押し付け力を測定

引き離し力の測定

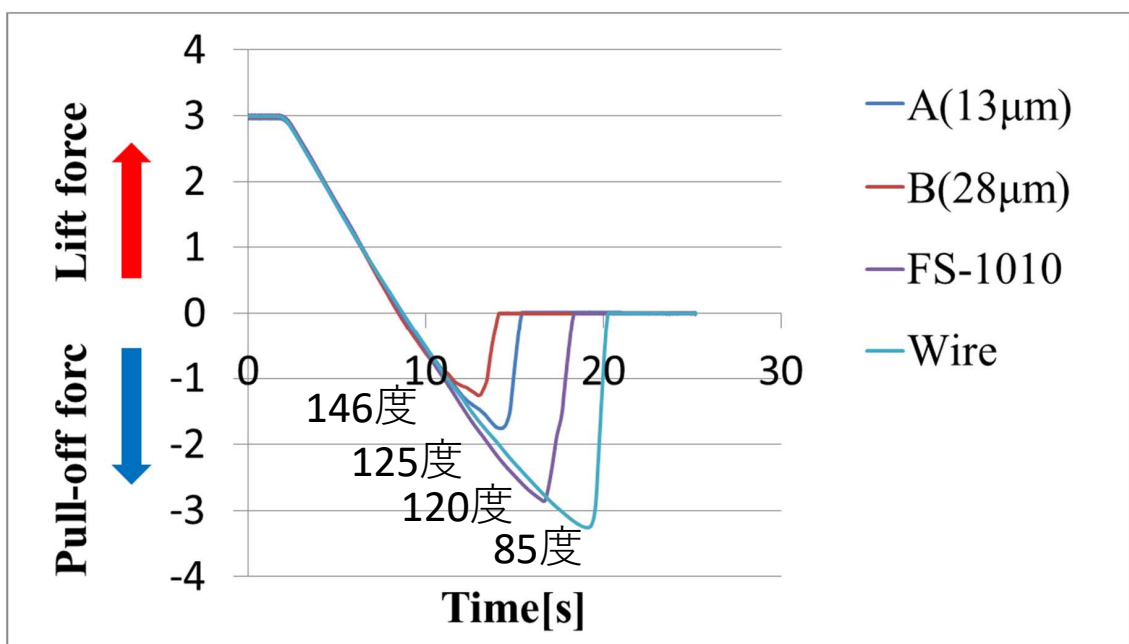
脚水面に押し付けた後、引き離す際の力を測定

支持力測定結果



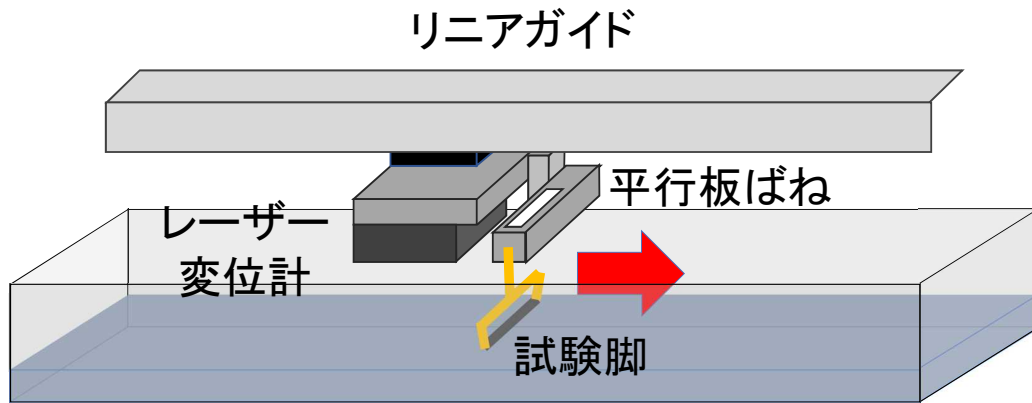
ある程度の撥水性があれば, 最大支持力一定
190 mN/m (19.4 gf/m)

引き離し力測定結果



接触角が大きいほど引き離し力が小さい

水面の流体抵抗の測定

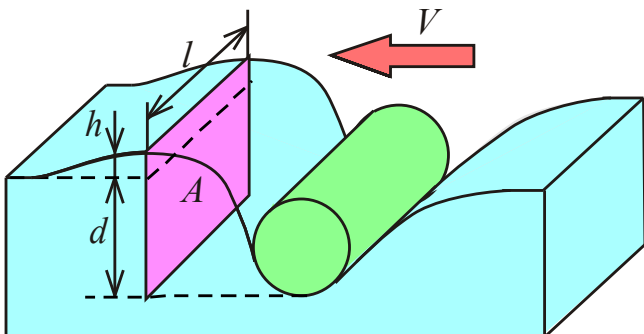
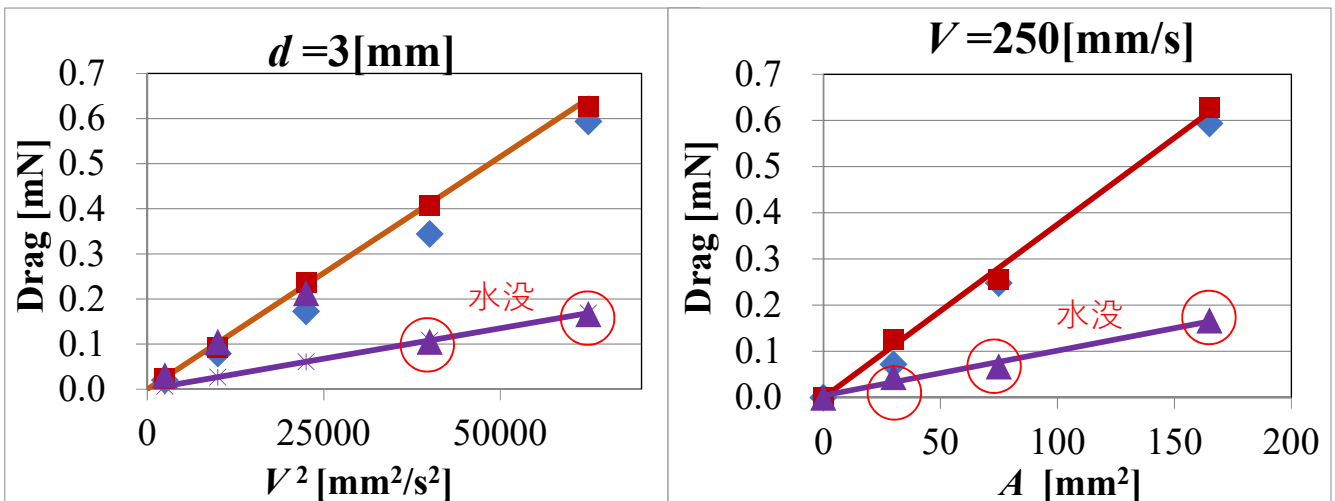


板ばねの変位から流体抵抗を測定

押し付け深さ 0~4[mm] (水没するまで)

速度 50~250[mm/s]

抗力と V^2 , A の関係

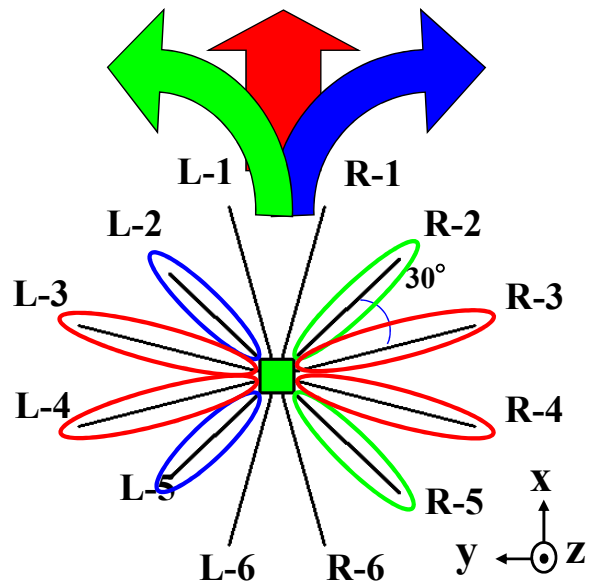
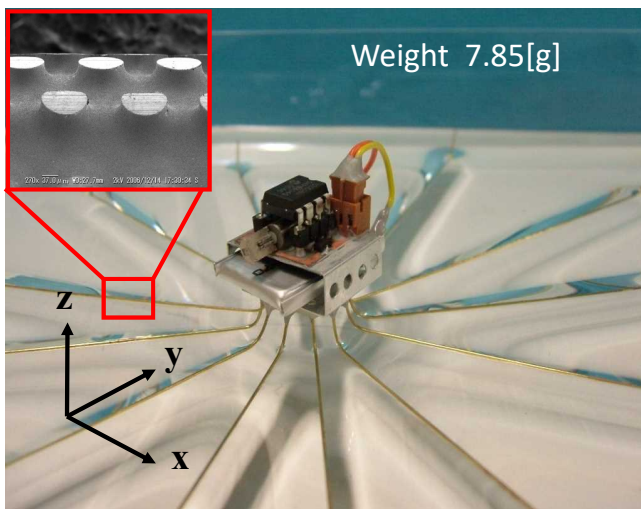


$$F = \frac{1}{2} \rho C_D A V^2$$

$$C_D = 0.125$$

- ◆ A(13μm)
- B(28μm)
- ▲ 真鍮線

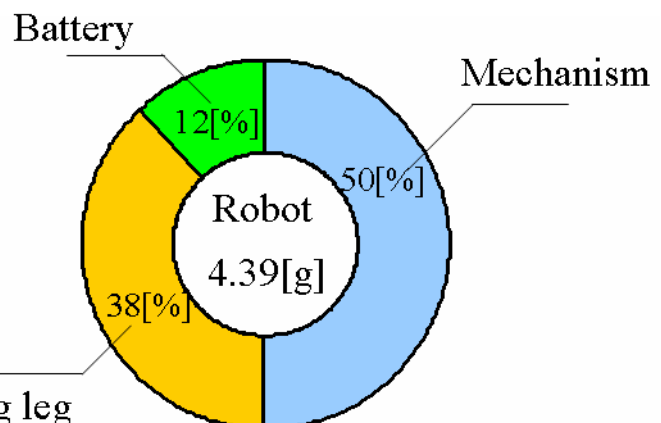
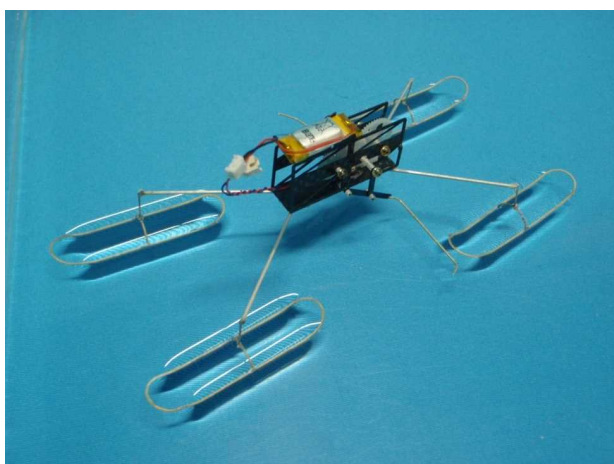
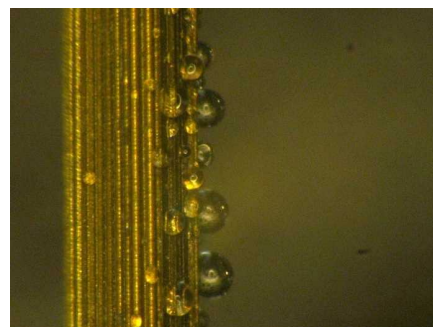
共振の利用した水面移動ロボット



- L-3/4, R-3/4(95mm)が共振** ▶ 直進移動
- L-2, L-5(70mm)が共振** ▶ 右旋回移動
- R-2, R-5(80mm)が共振** ▶ 左旋回移動

水面移動ロボット

レーザー加工を用いた撥水脚・カーボンの軽量ボディ

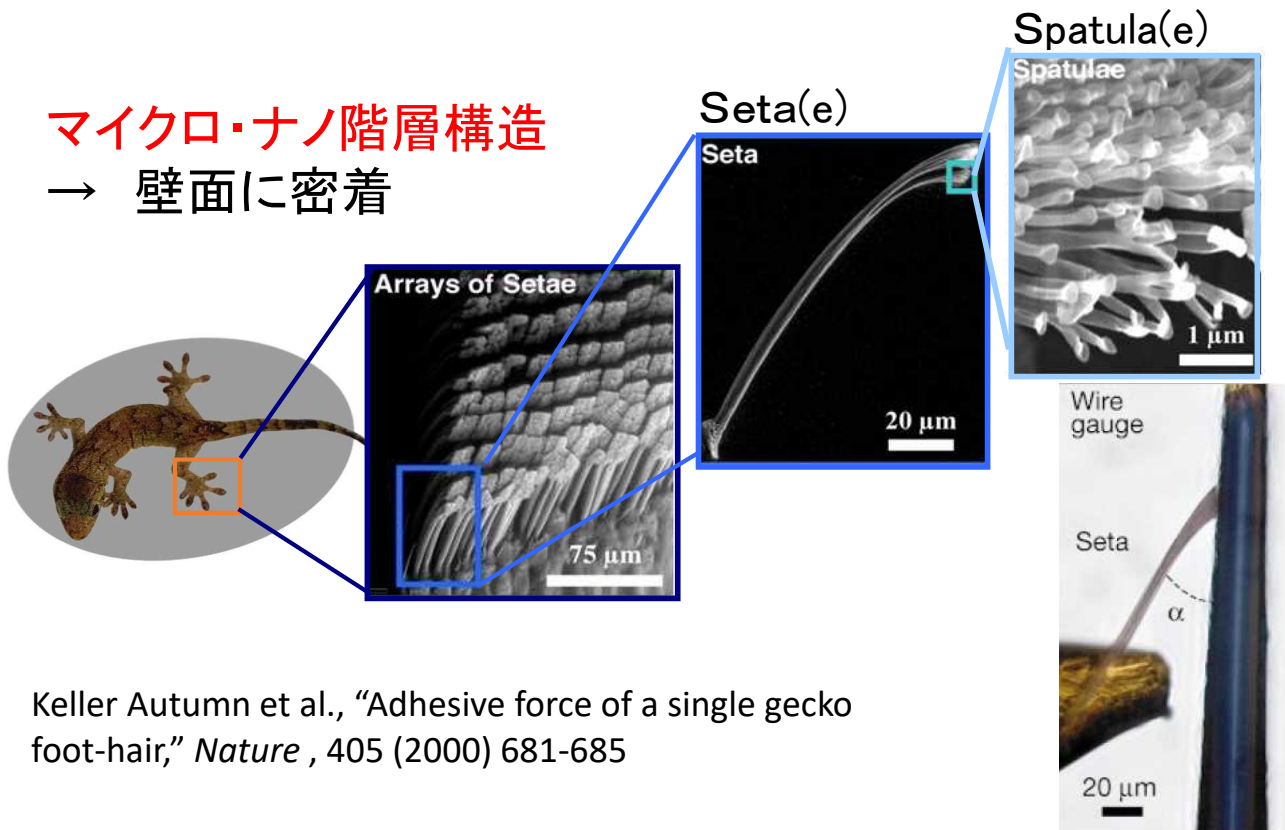


Supporting leg

ヤモリ (gecko) の脚

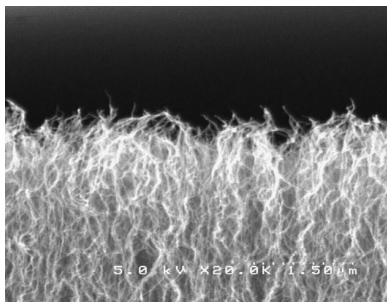
ファンデルワールスカによるドライ付着

マイクロ・ナノ階層構造
→ 壁面に密着

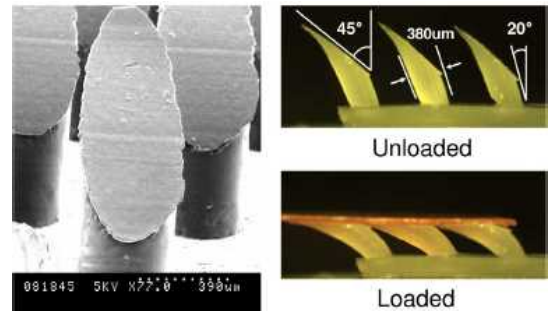


Keller Autumn et al., "Adhesive force of a single gecko foot-hair," *Nature*, 405 (2000) 681-685

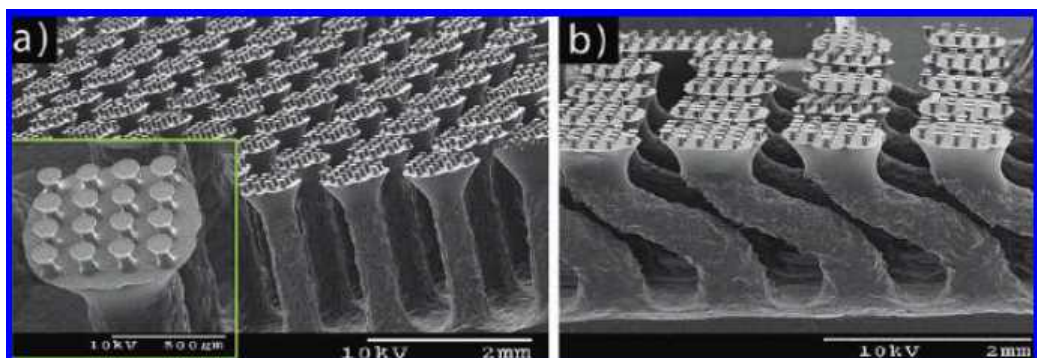
ヤモリを模倣した付着性表面



カーボンナノチューブによる
ヤモリテープ(日東電工(株))



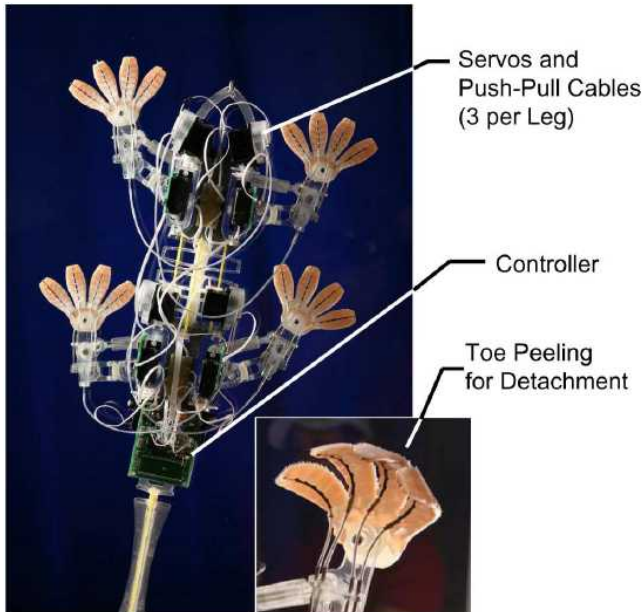
S. Kim et al., *IEEE Trans. Robotics*, 24, 1, (2008) 65-74 (Stanford Univ.)



M. P. Murphy et al., *Applied materials & interface* 1,4 (2009) 849-855

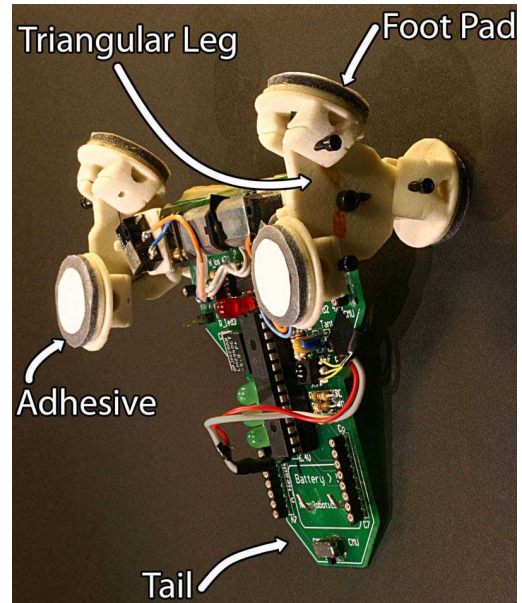
Gecko inspired wall-climbing robots

“Stickybot”



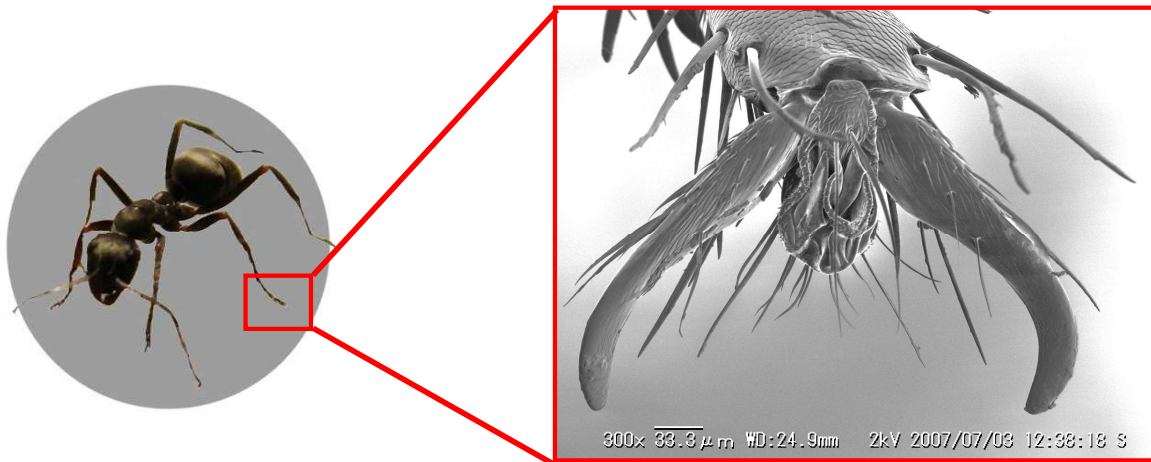
Stanford Univ.
S. Kim *et al.*, *IEEE Trans. Robotics*,
24, 1, 2008, pp.65-74

“Waalbot”



Carnegie Mellon Univ.
M. P. Murphy *et al.*, *IEEE/ASME Trans.*
Mechatronics, 12, 3, 2007, pp.330-338

アリの壁面付着

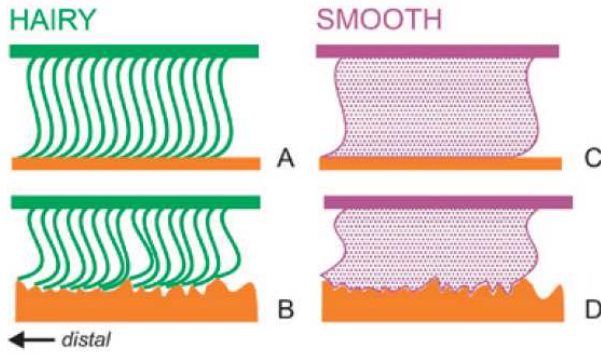


付着パッドから粘液を分泌

分泌した液体の表面張力，粘性，
付着パッドの柔軟性を利用

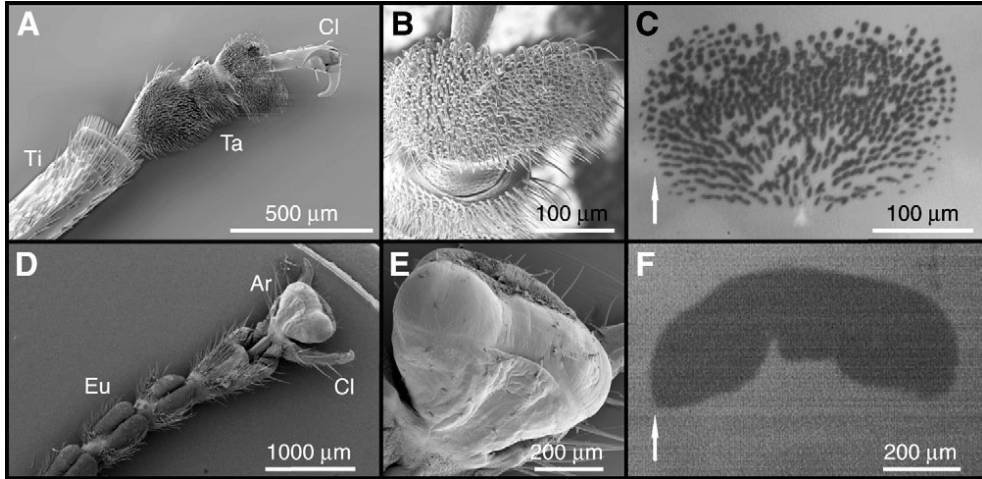
昆虫の付着 (ウェット付着)

① Hairy pad
ハエ, 甲虫,
(クモ, ヤモリ)



② Smooth pad
ハチ, アリ,
コオロギ,

① カメムシ
(Hairy)

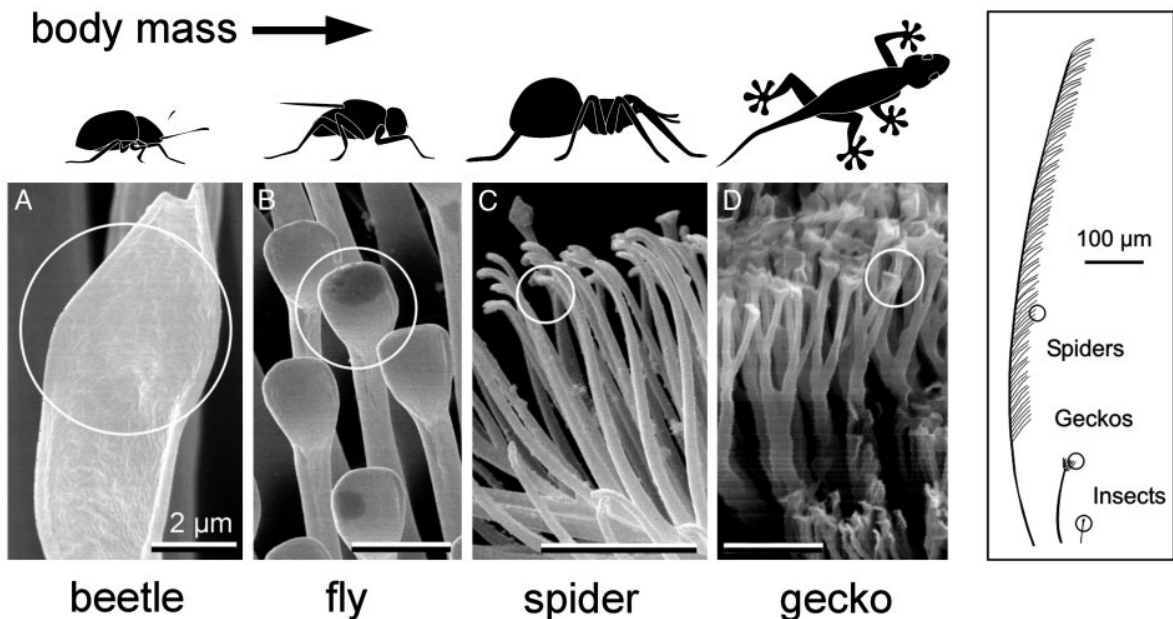


② ナナフシ
(smooth)

J.M.R.Bullock et al., J. Experimental Biology, 211, 2008, pp.3333-3343

付着パッドのスケール効果

体重が重い生物ほど、毛の先端が小さく、
毛の密度(単位面積あたりの本数)が高い

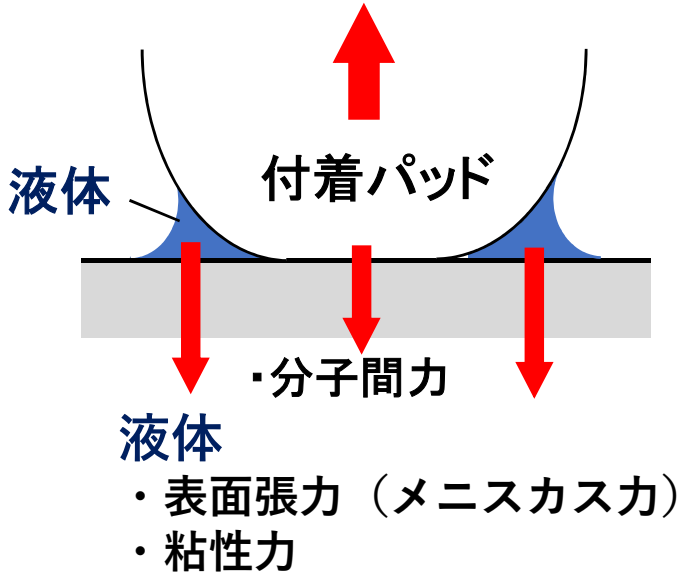


E. Arzt, et al., PNAS, Vol.100, No.19, 2003, pp.10603-10606

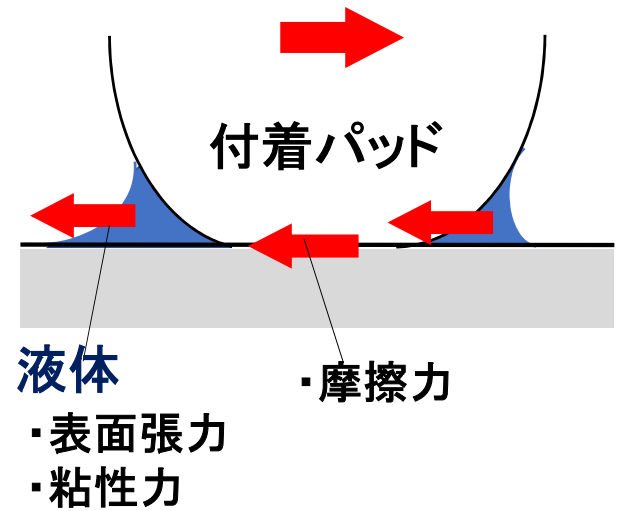
付着の原理

様々な力が複合的に働く

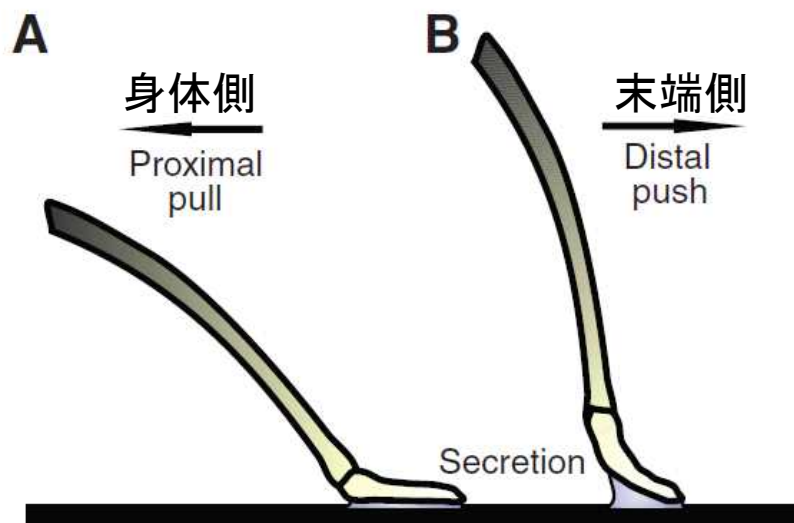
垂直方向の付着力



接線方向の付着力

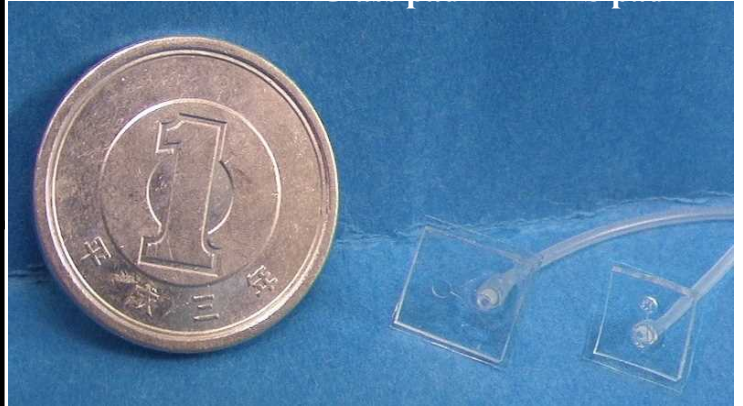
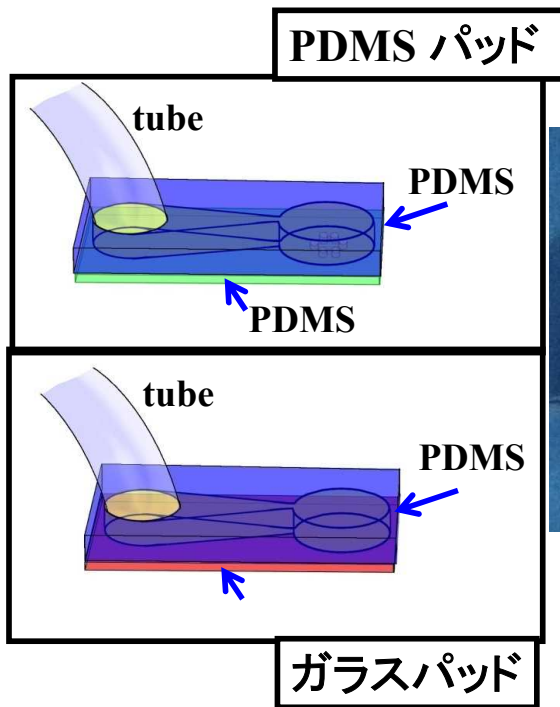


付着力の方向性



Aの方向の付着力は強く, Bの方向の付着力は弱い
→Bの方向に引けば簡単に引きはがせる

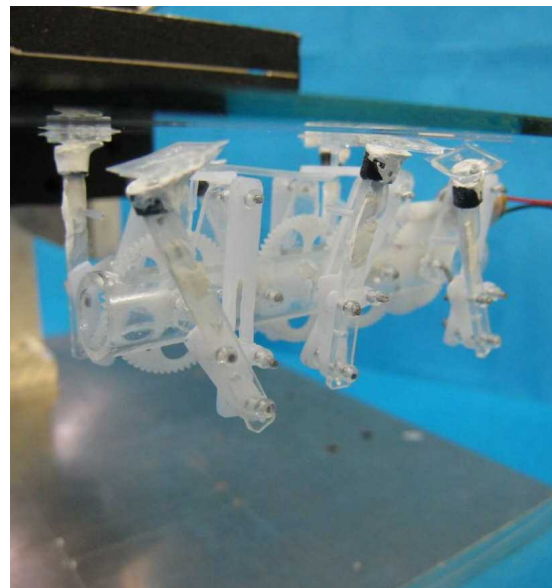
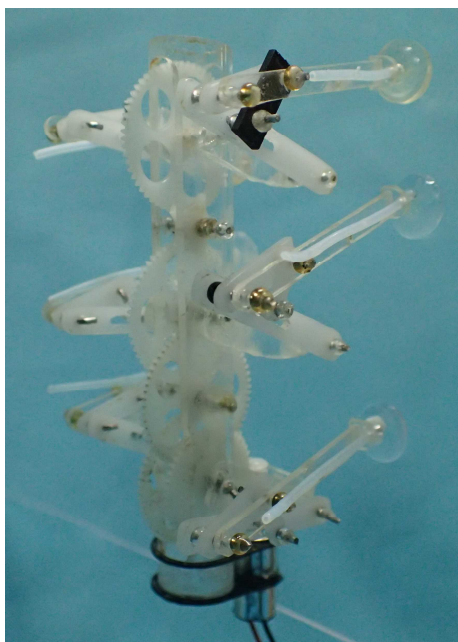
付着パッドの製作



足底に装着

PDMS: polydimethylsiloxane シリコーンゴムの材料

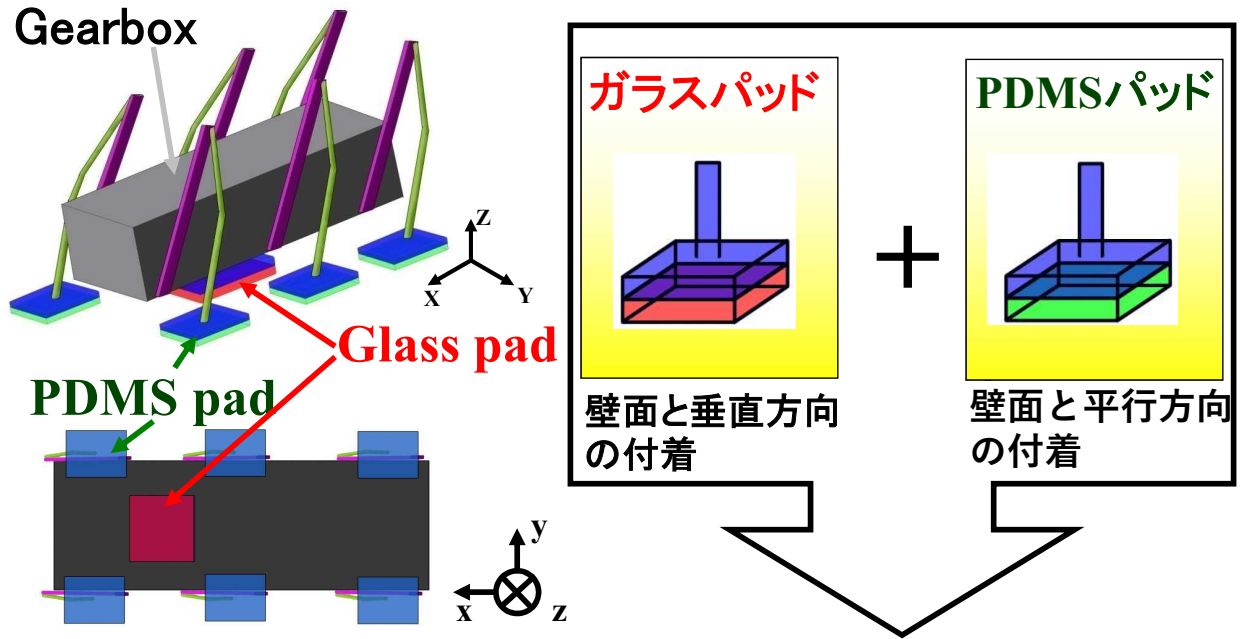
壁面・天井歩行ロボット



9.5[g]

ギア比 1 : 960

壁面歩行ロボット



各脚にPDMSパッド： 摩擦力を利用して歩行

腹部にガラスパッド： 壁面に常時付着、すべらせながら歩行

まとめ

- 表面の微細構造によって発現する機能
濡れ性、付着性, 摩擦, 流体抵抗, 光学特性など
表面機能はマイクロスケールで有利に働く.
生物の表面の模倣により技術革新の可能性
- 表面の凹凸と濡れ性
表面の微細構造により, 濡れ性, 付着性, 濡れの異方性
omniphobic などの性質が現れる
EWOD により濡れのアクティブ制御, 水滴操作が可能
- マイクロロボットに生物の表面構造・機能の再現
アメンボの脚の撥水性と水面移動
昆虫のWet付着, ヤモリのDry付着